

INAUGURAL - DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Christian Fulda  
aus Wedel/Holstein

Tag der mündlichen Prüfung: 2.12.1998

# Untersuchungen junger Grundwässer mit Hilfe anthropogen erzeugter Spurenstoffe

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Kinzelbach  
Prof. Dr. Heinz Horner

## Untersuchungen junger Grundwässer mit Hilfe anthropogen erzeugter Spurenstoffe

Diese Arbeit besteht aus zwei Teilen. Im ersten Teil wurde eine neue Technik zur Messung vertikaler hydrochemischer Profile in voll verfilterten Grundwassermessstellen entwickelt. Die Doppelpumpentechnik (DPT) ist eine Alternative zu herkömmlichen Techniken, benötigt jedoch keine Packer oder ähnliche Zusatzausrüstungen. Die DPT wurde verwendet, um vertikale Konzentrationsprofile von chlorierten Kohlenwasserstoffen und Tritium in zwei Fallstudien zu bestimmen. Ein Vergleich der Konzentrationsprofile, welche mit der DPT, der separation pumping technique und einem Multilevelbrunnen bestimmt wurden, zeigen die Anwendbarkeit der Technik. Eine einfache Methode der Bestimmung der Position der Wasserscheide mit einem ungeeichten Impeller-Flowmeter wurde entwickelt und die Ergebnisse mit Messungen eines heat pulse flowmeters verglichen.

Im zweiten Teil wurden drei Fallstudien zur Datierung junger Grundwässer mit Hilfe mehrerer anthropogen erzeugter Spurenstoffe durchgeführt. Dabei wurden  $^3\text{H}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , FCKW und erstmalig Schwefelhexafluorid zur Grundwasserdatierung verwendet. Eine neue iterative Methode zur Korrektur auf Luftüberschuss wird vorgestellt. Aufgrund von Zeitreihen wurde ein Jahresgang der gemessenen F-12- und F-11-Konzentrationen gemessen. Strömung und Transport im Aquifer wurden numerisch simuliert. Der Transport des Sickerwassers wurde unter der Annahme des hydraulischen Anschlusses berücksichtigt. Der Transport von F-113 kann gegenüber dem Transport von  $\text{SF}_6$  und  $^{85}\text{Kr}$  retardiert sein. F-113 kann daher als reaktiver Tracer eingesetzt werden.

## Studies of shallow ground water with environmental tracer from anthropogene production

This work consists of two parts. In the first part, a new technique to obtain vertical hydrochemical profiles in fully screened wells is developed. The Dual Pumping Technique (DPT) is an alternative to packer installations or similar equipment. In two case studies, the DPT was used to determine vertical concentration distributions of chlorinated hydrocarbon solvents and tritium. Comparison of results from a multilevel well and the separation pumping technique shows that the DPT can be applied to gain vertical concentration profiles. In addition, a simple method to measure position of the water divide with an uncalibrated impeller flowmeter was developed and results were compared with measurements from a heat pulse flowmeter.

In the second part, three case studies were performed to date shallow groundwater with the aid of several anthropogenical produced tracer. The tracers  $^3\text{H}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , CFC's and firstly sulfurhexafluorid were used as age dating tools. A new iterative method to correct for excess air is presented. In one of the case studies concentrations of CFC-11 and CFC-12 show seasonal variation. Numerical simulation of flow and transport in the aquifer was applied. Transport of water in the unsaturated zone was considered under the assumption of hydraulic connection. Transport of CFC-113 can be retarded with respect to transport of  $\text{SF}_6$  and  $^{85}\text{Kr}$ . CFC-113 can therefore serve as a reactive tracer.

## Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Hydrogeologische Grundbegriffe	3
1.2 Theorie von Strömung und Transport im Aquifer	4
1.3 Verwendete Tracer	6
1.3.1 Tritium	6
1.3.2 Krypton-Isotop $^{85}\text{Kr}$	8
1.3.3 Neon	9
1.3.4 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)	9
1.3.5 Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ )	13
1.4 Feldbeprobung	20
1.5 Regionale Überhöhung	21
1.6 Transport durch die ungesättigte Bodenzone	22
1.7 Luftüberschuss im Grundwasser	24
1.8 Auswertung und Datierung	25
1.8.1 Numerische Modelle	26
1.8.1.1 Strömungsmodelle	26
1.8.1.2 Transportmodelle	26
1.8.2 Boxmodelle	27
1.8.3 Minimale mittlere Verweilzeit	30
1.8.4 Wahrscheinlichste mittlere Verweilzeit	31
2 Entwicklung der Doppelpumpptechnik	33
2.1 Theorie der Doppelpumpptechnik	35
2.2 Fallstudie Sandhausen	43
2.2.1 Untersuchungsgebiet	43
2.2.2 Schadstofffahnenbeschreibung	43
2.2.3 Experimentdurchführung	44
2.2.4 Bestimmung der Position der Wasserscheide	46
2.2.5 Vertikale Konzentrationsverteilungen	51
2.3 Fallstudie Skrydstrup	52
2.3.1 Untersuchungsgebiet	53
2.3.2 Schadstofffahnenbeschreibung	53
2.3.3 Experimentdurchführung	53
2.3.4 Bestimmung der Position der Wasserscheide	55
2.3.5 Vertikale Konzentrationsverteilungen	59
3 Multitracer-Fallstudien	63
3.1 Fallstudie Sindelfingen-Stuttgart	63
3.1.1 Untersuchungsgebiet	65
3.1.2 Ergebnisse der Leitfähigkeits-, Temperatur- und Sauerstoffmessungen	68
3.1.3 Ergebnisse der $\text{SF}_6$ -Bestimmungen	70
3.1.4 Minimale mittlere Verweilzeit	74
3.1.5 Vergleich mit Datierungen durch $^{85}\text{Kr}$	74
3.2 Fallstudie Gambach	76
3.2.1 Untersuchungsgebiet	77

3.2.2	Messergebnisse	77
3.2.3	Auswertung	79
3.3	Fallstudie Großrinderfeld	85
3.3.1	Untersuchungsgebiet	85
3.3.2	Messergebnisse	88
3.3.3	Auswertung	93
Ausblick		99
Danksagung		101
Anhang A: Messdaten der Experimente zur Doppelpumpptechnik		98
Anhang B: Messwerte der Fallstudie Gambach		99
Anhang C: Messwerte der Fallstudie Großrinderfeld		102
Stichwortverzeichnis		107
Literaturverzeichnis		111

## Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Datierung von Grundwasser aus klüftigen Aquiferen mit Hilfe anthropogen erzeugter Spurenstoffe. Sie beschränkt sich auf junge oberflächennahe Grundwässer, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden. In der Literatur sind verschiedene Spurenstoffe zur Datierung junger Grundwässer bekannt. Angesichts dieses Instrumentariums von Datierungstracern, sollten zur Datierung mehrere Tracer simultan eingesetzt werden. Idealerweise sollten die Datierungsaussagen verschiedener Tracer gleich sein. Unterschiede in den Datierungsaussagen können beispielsweise aus einem nicht ausreichenden Verständnis des Tracertransportes resultieren. Unzureichende Vorstellungen über den Tracertransport werden damit durch einen Vergleich der Ergebnisse von unterschiedlichen Tracern detektierbar.

Multitracerstudien zur Datierung junger Grundwässer wurden vor Aufnahme und während der Durchführung der vorliegenden Arbeit von mehreren Autoren vorgelegt. *Dunkle et al. (1993)* sowie *Reilly et al. (1994)* verglichen die Datierungsaussagen aus Tiefenprofilen der FCKW F-11 und F-12 sowie Tritium in einem sandigen Aquifer nahe Locust Grove, Maryland, USA. *Ekwurzel et al. (1994)* führte im gleichen Aquifer Vergleiche der Datierungen aus Tiefenprofilen der Tracer  $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ , den FCKW F-11 und F-12 und  $^{85}\text{Kr}$  durch. Es zeigte sich, dass die Tracer zu sehr gut übereinstimmenden Datierungen führen. Bei dem von den drei Gruppen untersuchten Aquifer handelt es sich um einen porösen, das heißt sandig-kiesigen Aquifer in einem hauptsächlich landwirtschaftlich genutzten Gebiet.

In der vorliegenden Arbeit soll ein weiterer Vergleich der Datierungstracer durchgeführt werden, wobei der Schwerpunkt der Arbeiten auf der Untersuchung von klüftigen Aquiferen liegt. Kluftgrundwasserleiter unterscheiden sich prinzipiell von porösen Grundwasserleitern. Während poröse Grundwasserleiter aus Lockergesteinen wie Sande oder Kiese gebildet werden, entstehen Kluftgrundwasserleiter in Festgesteinen durch mechanische oder thermische Beanspruchung, die zur Bildung der Klüfte, d.h. Spalten oder Risse, führt.

Bei der Probenahme lassen sich Mischungsprozesse nur in Ausnahmefällen ausschließen. Insbesondere bei längeren Filterstrecken der Messstellen werden Mischproben erhalten. Bei der Auswertung von Spurenstoffkonzentrationen zur Berechnung von Grundwasseraltern müssen daher weitreichende Annahmen über das Spektrum der Wasseralter in der Probe gemacht werden. Zur Feststellung dieser relativen Verteilung können zum Beispiel sogenannte Boxmodelle verwendet werden. Sie haben jedoch nur eine beschränkte Aussagekraft, da sie nur sehr verallgemeinernde Annahmen bezüglich Aquifergeometrie und Eintragsfunktion der Tracer voraussetzen.

Die Mischung bei der Probenahme kann vermieden werden, wenn tiefenspezifische Proben genommen werden. Verschiedene Methoden wurden in den letzten Jahren dazu entwickelt. Eine Übersicht bietet *Lerner und Teutsch (1995)*. Diesen Methoden ist durch die vorliegende Arbeit eine weitere hinzu gefügt worden - die sogenannte Doppelpumpentechnik (DPT). Sie bildet eine einfach zu handhabende Methode, um

Tiefenprofile in offenen Grundwassermessstellen zu messen, die mit wenig Zusatzausstattung auskommt.

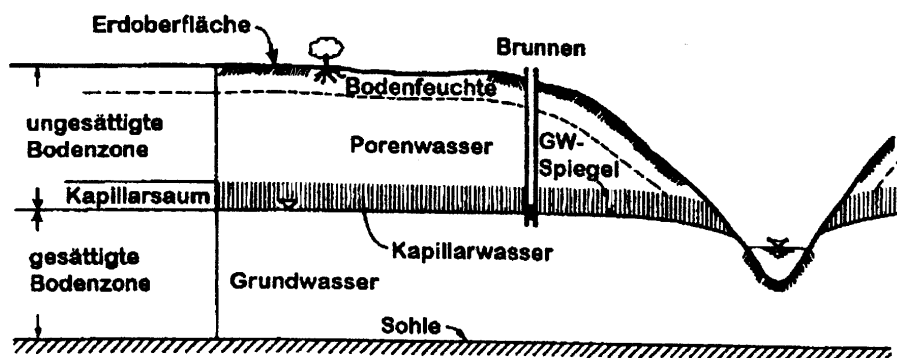
Wo Vertikalprofile nicht bestimmt werden können, müssen Modelle zur Strömung des Grundwassers und zum Transport der Tracer mit dem Grundwasser gebildet werden, um eine Interpretation der gemessenen Konzentrationen im Sinne einer Datierung möglich zu machen. Der Hauptansatz, der in dieser Arbeit verfolgt wird, besteht in der Verwendung von numerischen Strömungs- und Transportmodellen. Diese werden üblicherweise zur Modellierung von der Ausbreitung von Schadstoffen im Aquifer verwendet, in der Simulation des Transports natürlicher oder anthropogener Spurenstoffe besteht bisher nur wenig Erfahrung. Alternativ zur numerischen Simulation wurde das Konzept der minimalen mittleren Verweilzeit entwickelt, welches mit geringem Aufwand ohne Zusatzannahmen eine untere Abschätzung der mittleren Verweilzeit einer Probe ermöglicht.

## 1 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der nachfolgenden Kapitel notwendigen Grundlagen zusammengestellt. Ein neuerer Überblick über Datierungen flacher Grundwässer findet sich in *Cook und Solomon (1997)*.

### 1.1 Hydrogeologische Grundbegriffe

In diesem Abschnitt sollen einige hydrogeologische Grundbegriffe erläutert werden. Eine schematische Darstellung des betrachteten Systems ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Wasser des Niederschlags erreicht die Erdoberfläche und kann dort oberflächlich abfließen, in die ungesättigte Bodenzone eindringen oder verdunsten. Von dem Wasser, welches in den Boden eindringt, wird ein Teil von den Pflanzen aufgenommen und von dort wieder verdunstet. Ab einer bestimmten Tiefe, der sogenannten unterirdischen Wasserscheide (gestrichelte Linie in Abbildung 1) ist die Bewegung des Wassers nur noch nach unten gerichtet. Über den Kapillarsaum erreicht es die gesättigte Bodenzone und wird dort zum Grundwasser. Der Grundwasserleiter ist nach unten durch einen undurchlässigen Bereich - die Sohle - abgeschlossen. Das Grundwasser strömt aufgrund des hydraulischen Gefälles der Vorflut zu, wo es den Grundwasserleiter - den Aquifer - wieder verlässt. Wird der Grundwasserkörper nach oben durch eine undurchlässige Schicht begrenzt, so spricht man von gespanntem, im anderen Fall von ungespanntem oder freiem Grundwasser. Je nach Art des Gesteins, durch das der Grundwasserleiter gebildet wird, unterscheidet man geklüftete und poröse Grundwasserleiter. Während poröse Grundwasserleiter aus Lockergesteinen, zum Beispiel Sand oder Kies gebildet werden, entstehen Kluftgrundwasserleiter in Festgesteinen durch mechanische oder thermische Beanspruchung, die zur Bildung der Klüfte, d.h. Spalten oder Risse, führt.



**Abbildung 1:** Schemazeichnung zur Erläuterung einiger wichtiger hydrogeologischer Grundbegriffe (aus *Bear, 1972*)



## 1.2 Theorie von Strömung und Transport im Aquifer

Im Folgenden sollen die Gleichungen zusammen gestellt werden, die Strömung und Transport im Aquifer beschreiben. Diese Theorie ist bereits gut entwickelt und in verschiedenen Arbeiten ausführlich beschrieben (zum Beispiel *Bear (1972)*, *Dagan (1989)*).

Die grundlegende Gleichung der Strömung in porösen Medien ist das Gesetz von Darcy (*Darcy (1856)*). Es lautet im isotropen Fall

$$\mathbf{v} = -k_F \nabla h \quad (1)$$

mit der Filtergeschwindigkeit  $\mathbf{v}$ , dem Durchlässigkeitsbeiwert  $k_F$  und der Piezometerhöhe  $h$ , die durch  $h = z + p/\rho g$  ( $z$  = Koordinate in Richtung der Erdbeschleunigung  $g$ ,  $p$  = Druck im strömenden Fluid,  $\rho$  = Dichte des strömenden Fluids) definiert ist. Das Darcy-Gesetz ordnet jedem Punkt im Raum eine Filtergeschwindigkeit zu, was streng genommen im Grundwasser nicht zutrifft, da sich im porösen Medium das Wasser nicht an jedem Punkt des Raumes aufhalten kann. Es ersetzt die reale Strömung im porösen Medium durch die Strömung eines Fluids sehr großer Zähigkeit, deren Geschwindigkeit eben durch das Darcy-Gesetz beschrieben wird. Das Darcy-Gesetz ist damit eine Näherung, die nur gültig ist, wenn über Volumina gemittelt wird, die größer sind als das repräsentative Elementarvolumen. Von der Filtergeschwindigkeit zu unterscheiden ist die Abstandsgeschwindigkeit  $\mathbf{u} = \mathbf{v}/n_e$  mit der effektiven Porosität  $n_e$  des Mediums, die dem Quotient  $n_e = V_{H_2O}/V_{geo}$  mit dem am Transport beteiligten Wasservolumen  $V_{H_2O}$  innerhalb des geometrischen Volumens  $V_{geo}$ , entspricht.

Durch Kombination des Darcy-Gesetzes mit der Kontinuitätsgleichung wird die instationäre Strömungsgleichung erhalten

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot (k_F \nabla h) + \text{Quellen/Senken}, \quad (2)$$

wobei der spezifische Speicherkoeffizient  $S_s$  definiert ist durch  $S_s = 1/V_{geo} (\partial V_{H_2O}/\partial s)$  mit dem Volumen des Wassers  $V_{H_2O}$ , welches bei einem Pumpversuch mit der Absenkung  $s$  aus einem geometrischen Volumen  $V_{geo}$  entwässert. Der Speicherkoeffizient ist Ausdruck der Eigenschaft des porösen Mediums, Wasser speichern zu können. Im freien Aquifer geschieht dies hauptsächlich durch Bewässern von Poren, im gespannten Fall im Wesentlichen dadurch, dass die Bestandteile des porösen Mediums bei Erhöhung des Drucks im Aquifer komprimiert werden.

Die Lösung von (2) führt zur Funktion  $h(x, y, z, t)$ , die jedem Punkt in Raum und Zeit die Piezometerhöhe zuordnet. Mit der Darcy-Gleichung können daraus direkt Filtergeschwindigkeiten bestimmt werden. Zur Lösung von (2) müssen noch Rand- und Anfangswertbedingungen vorgegeben werden. Dies können auf dem Rand fest vorgegebene Piezometerhöhen (Randbedingung 1. Art), über den Rand fest vorgegebene Flüsse (Randbedingung 2. Art) oder eine Linearkombination der Randbedingungen 1. und 2. Art (Randbedingung 3. Art) sein. Im hydrogeologischen System spricht man bei Randbedingungen der 1. Art von Festpotentialen, wie sie etwa in der Vorflut vorliegen können. Bei Randbedingungen der 2. Art kann es sich um Wasserscheiden handeln, die einen verschwindenden Fluss über den Rand fordern.

In dieser Arbeit wird das Darcy-Gesetz benutzt, um die Strömung in klüftigen Aquiferen zu simulieren. Die prinzipielle Anwendbarkeit des Darcy-Gesetzes auch für geklüftete Aquifere wurde durch *Irmay (1970)*, *Snow (1965)* und *Parsons (1966)* gezeigt. Die Vorbedingung dafür ist, dass das repräsentative Elementarvolumen wesentlich kleiner als der betrachtete Aquifer und die Reynolds-Zahl

$$R_e = \frac{10}{n_e^{2,3}} \frac{v \sqrt{k_F}}{\sqrt{\nu g}} \quad (3)$$

( $\nu$  = kinematische Viskosität des Wassers) kleiner als 10 ist (*Bear (1972)*, *Brown et al. (1975)*).

Die Gleichung, die den Transport einer Substanz im Aquifer beschreibt, ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung und der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \vec{\nabla}(\vec{D}\vec{\nabla}c) + \vec{\nabla}(\vec{u}c) - \text{Quellen/Senken} = 0 \quad (4)$$

mit der Konzentration der Substanz  $c$  im Wasser und dem Diffusions/Dispersionstensor  $D$ . Die Kontinuitätsgleichung ist formuliert für die Konzentration der Substanz in Wasser. Sie impliziert daher, dass das Wasservolumen in einem betrachteten Raumvolumen stets konstant bleibt. Im instationären Fall ist dies aber nicht korrekt, da sich durch die Speicherfähigkeit des porösen Mediums das Wasservolumen in einem bestimmten Raumvolumen verändern kann. Wird diese Volumenzu- oder abnahme bei der Lösung der Transportgleichung ignoriert, so entsteht der Eindruck, dass Substanz im Aquifer erzeugt wird. Korrekterweise ist die Transportgleichung nicht für die Konzentration zu formulieren, sondern für die Tracermenge  $n$ . In der Gleichung (4) ist dann überall für  $c$  das Produkt  $cV_{H_2O}$  einzusetzen. Differenziert man dann die Produkte in den Ableitungen aus, so erhält man für den advektiven Teil der Transportgleichung

$$V \frac{\partial c}{\partial t} + c \frac{\partial V}{\partial t} + \vec{\nabla}(\vec{u}c) + (\vec{u}c\vec{\nabla}V) = 0. \quad (5)$$

Dies geht nur in Gleichung (4) über, wenn

$$c \frac{\partial V}{\partial t} + (\vec{u}c\vec{\nabla}V) = 0 \quad (6)$$

erfüllt ist. Gleichung (6) stellt die Kontinuitätsgleichung eines inkompressiblen Fluids im Aquifer dar. Sie ist nach Gleichung (2) nur erfüllt, wenn stationäre Verhältnisse vorliegen oder der Speicherkoeffizient verschwindet. Trotz dieser Inkorrektheit bei instationären Strömungen wurde Gleichung (4) angegeben, weil sie in den in dieser Arbeit verwendeten Programmen zur Simulation des Transportes im Aquifer benutzt wird (Abschnitt 1.8.1.2).

Unter der Annahme einer linearen, reversiblen Gleichgewichtsadsorption ist der Transport retardiert. Gleichung (4) geht dann über in

$$R \frac{\partial c}{\partial t} - \vec{\nabla}(\vec{D}\vec{\nabla}c) + \vec{\nabla}(\vec{u}c) - \text{Quellen/Senken} = 0 \quad (7)$$

mit dem Retardierungskoeffizienten

$$R = 1 + \rho K_d \frac{(1-n)}{n_e} \quad (8)$$

mit  $K_d$  = Verteilungskoeffizient zwischen gelöster und adsorbierter Phase und  $n$  = totale Porosität (auf das geometrische Volumen bezogene Differenz zwischen geometrischem Volumen und Volumen des Aquifermaterials). Gleichung (7) wird in Abschnitt 3.2 verwendet, um den Transport von F-113 in einem Basaltaquifer zu simulieren.

### 1.3 Verwendete Tracer

In dieser Arbeit wurden die Tracer  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ , F-11, F-12, F-113 und  $\text{SF}_6$  gemessen. Die nachfolgenden Abschnitte beschreiben die verwendeten Tracer unter besonderer Berücksichtigung ihres Einsatzes in der Hydrologie, d. h. es werden vor allem die Eigenschaften zusammengestellt, die zur Durchführung und Auswertung von Messungen dieser Tracer im Grundwasser notwendig sind. Tracer, die in der Literatur bereits länger etabliert sind, wie  $^3\text{H}$ , werden dabei eher kurz behandelt, während Tracer, die bislang weniger bekannt sind, wie F-113 und vor allem  $\text{SF}_6$ , ausführlicher beschrieben werden.

Grundlegende und neuere Arbeiten, die sich mit der Datierung von Grundwasser mit diesen Tracern beschäftigen, sind:

*Eriksson (1963), Nir (1964), Eriksson (1965), Münnich (1968) und Robertson und Cherry (1989)* für Tritium,

*Rózanski und Florkowski (1979), Etzweiler (1980) und Smethie et al. (1992)* für  $^{85}\text{Kr}$  und

*Thompson (1976), Thompson und Hayes (1979), Busenberg und Plummer (1992), Oster (1994), Cook et al. (1995) und Oster et al. (1996b)* für die FCKW.

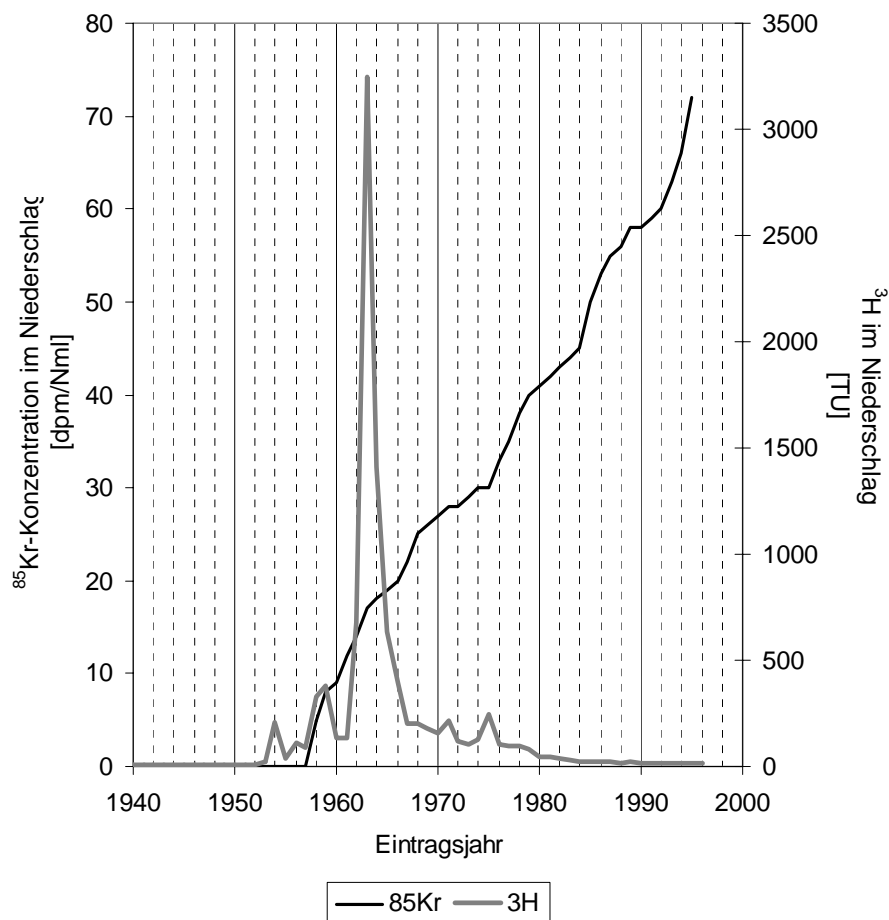
Grundwasserdatierungen mit Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) sind in der Literatur nicht bekannt.

#### 1.3.1 Tritium

Tritium ist das radioaktive Isotop von Wasserstoff  $^3\text{H}$  mit einer Halbwertszeit von 12,43 a (*Unterwiesing et al. (1980)*). Die Tritiumkonzentration im Niederschlag ist in Abbildung 2 gezeigt. Es gibt einen natürlichen Background von 4 - 10 TU Tritium im Niederschlag, der durch kosmische Strahlung erzeugt wird. (*Haxel und Schumann (1962), Craig und Lal (1961), Dreissigacker und Roether (1978)*); TU steht für Tritium Unit, ein TU Tritium sind 1  $^3\text{H}$ -Atom pro  $10^{18}$  Wasserstoffatome, *Taylor und Roether (1982)*).

Oberirdische Kernwaffentests in den frühen sechziger Jahren führten zu sehr hohen Konzentrationen im Niederschlag bis zu mehreren kTU. Zusätzlich wird  $^3\text{H}$  durch Kernkraftwerke emittiert (*Weiss et al. (1978)*). Für Tritium existiert ein Kontinentaleffekt, d. h. die Konzentrationen im Niederschlag sind auf dem Kontinent

signifikant höher als auf dem offenen Meer (Weiss *et al.* (1978)). Der Grund ist die Zumischung von Tritium aus der Stratosphäre (Craig und Lal (1961)), welches auf dem Kontinent sehr viel weniger effektiv verdünnt werden kann, als unter marinen Bedingungen. Da die Zumischung aus der Stratosphäre einem Jahresgang unterliegt, zeigt Tritium im Niederschlag ebenfalls einen Jahresgang mit erniedrigten Konzentrationen im Winter und erhöhten Konzentrationen im Sommer. Die Konzentration werden von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) in Wien an verschiedenen Stationen auf der ganzen Welt gemessen und inzwischen laufend auf dem Internet veröffentlicht (IAEA/WMO (1998): Global Network for Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. <http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain.htm>)



**Abbildung 2:** Konzentrationen von  $^3\text{H}$  und  $^{85}\text{Kr}$  im Niederschlag.

Die Probenahme von Wasser zur Messung von  $^3\text{H}$  erfolgt einfach durch Abfüllen in Glasflaschen. Solange das Probenwasser nicht mit Fremdwasser vermischt wird, besteht kaum Gelegenheit zur Kontamination. Allerdings sollte auf die Vermeidung von Wasserfilmen geachtet werden, da sonst der Austausch des Probenwassers mit der Luftfeuchtigkeit gefördert wird.

Die Messung von  $^3\text{H}$  erfolgt im  $\beta$ -Zählrohr durch direkten Nachweis des radioaktiven  $\beta$ -Zerfalls (Grothe (1992)). Dazu wird der Wasserstoff aus einigen Milliliter der

Wasserprobe durch Reaktion mit Magnesium quantitativ frei gesetzt. Der Wasserstoff wird zusammen mit einem Ar-CH<sub>4</sub>-Gemisch in das Zählrohr gefüllt. Der Untergrund wird mittels eines Koinzidenz-Zählkranzes gesenkt. Das Zählrohr wird routinemäßig mit Wasser bekannter Aktivität überprüft. Der Fehler einer Messung liegt bei etwa 5 % des Messwerts und die Nachweisgrenze bei 1 - 2 TU (*Gröning (1994), Gerhard Bader, persönliche Mitteilung*).

### 1.3.2 Krypton-Isotop <sup>85</sup>Kr

<sup>85</sup>Kr ist ein radioaktives Isotop des Edelgases Krypton mit einer Halbwertszeit von 10,76 a (*Smethie et al. (1992)*). <sup>85</sup>Kr-Konzentrationen können als Verhältnis von <sup>85</sup>Kr zu stabilem Krypton angegeben werden (in Zerfälle pro Minute von <sup>85</sup>Kr pro Normalmilliliter von Krypton, dpm/Nml). Eine geringe natürliche Background-Konzentration wird aus Spallation und (n, γ)-Reaktionen von kosmischen Neutronen mit dem stabilen Isotop <sup>84</sup>Kr erzeugt (*Rath (1988)*). Der Hauptteil von <sup>85</sup>Kr in der Umwelt ist anthropogener Herkunft, hauptsächlich durch Kernwaffentests, aus Kernreaktoren und Wiederaufbereitungsanlagen. Hier entsteht es als Spaltungsprodukt von Uran und Plutonium. Die <sup>85</sup>Kr-Emission ist korreliert mit der Plutonium Produktion (*Schröder und Roether (1975)*).

Atmosphärische Konzentrationen von <sup>85</sup>Kr sind in *Sittkus und Stockburger (1976), Rózanski und Florkowski (1979), Von Hippel und Albright (1986), Rath (1988)* und *Weiss et al. (1992)* jeweils mit weiteren Literaturhinweisen angegeben. Insbesondere *Rath (1988)* stellt eine Fülle von Literaturhinweisen zusammen. Modellrechnungen zur <sup>85</sup>Kr-Verteilung wurden von *Jacob (1987), Rath (1988)* und *Zimmermann et al. (1989)* durchgeführt. Die spezifische Aktivität von <sup>85</sup>Kr in der Atmosphäre, die in dieser Arbeit verwendet wurde (Abbildung 2) ist aus *DVWK (1995)* entnommen und konsistent mit anderen publizierten Konzentrationen für mittlere Breiten auf der Nordhalbkugel (zum Beispiel *Weiss et al. (1992)*). Da <sup>85</sup>Kr-Konzentrationen als spezifische Aktivitäten angegeben werden, ist eine Grundwasserdatierung mit Hilfe dieses Tracers durch Löslichkeit oder Neubildungstemperaturen nicht beeinflusst (*Smethie et al. (1992)*).

Die Proben der in dieser Arbeit verwendeten <sup>85</sup>Kr-Messwerte wurden alle durch die Gesellschaft für Strahlenforschung in Neuherberg genommen und analysiert (*Graf (1995)*). 200 l Grundwasser werden in Tanks von rostfreien Stahl oder Polyethylen abgefüllt. Die Extraktion des gelösten Krypton wird durch Strippen mit Helium erreicht. Krypton wird an der Kühlfalle durch Adsorption und stufenweiser Desorption durch langsame Temperaturerhöhung angereichert. Danach wird Krypton von den anderen Gaskomponenten mittels Gaschromatographie bei 45 °C abgetrennt. Die Menge von Krypton wird mit einem thermischen Leitfähigkeitsdetektor bestimmt, die Menge von <sup>85</sup>Kr mit einem Proportionalitätszählrohr gemessen. Die Nachweisgrenze liegt bei 1,5dpm/NmlKr. Probenahme- und Messtechniken sind ausführlich beschrieben in *Held et al. (1992)*.

### 1.3.3 Neon

$^{20}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$  sind die stabilen Isotope des Edelgases Neon. Auf Zeitskalen bis zu  $10^6$  a ist die Konzentration von Neon in der Atmosphäre konstant  $1,818 \cdot 10^{-5}$  Nml/gH<sub>2</sub>O. Das atmosphärische Isotopenverhältnis von  $^{20}\text{Ne}$  zu  $^{22}\text{Ne}$  beträgt 9,8 (*Ozima und Podosek (1983)*). Die einzige Quelle für Neon im Aquifer ist der atmosphärische Eintrag (*Schlosser et al. (1989), Stute (1989)*). Der Grund für die Messung der Neon-Isotope ist der Luftüberschuss im Grundwasser, der mit Hilfe der Neon-Konzentrationen und der Löslichkeit von Neon gemessen werden kann (Abschnitt 1.7).

Die Löslichkeit von Neon wurde *Weiss (1971)* entnommen. Sie ist 0,0112 Nml/mlH<sub>2</sub>O (10 °C). Die Differenz der Löslichkeiten der einzelnen Isotope von Neon sind kleiner als der Messfehler (*Stute (1989)*).

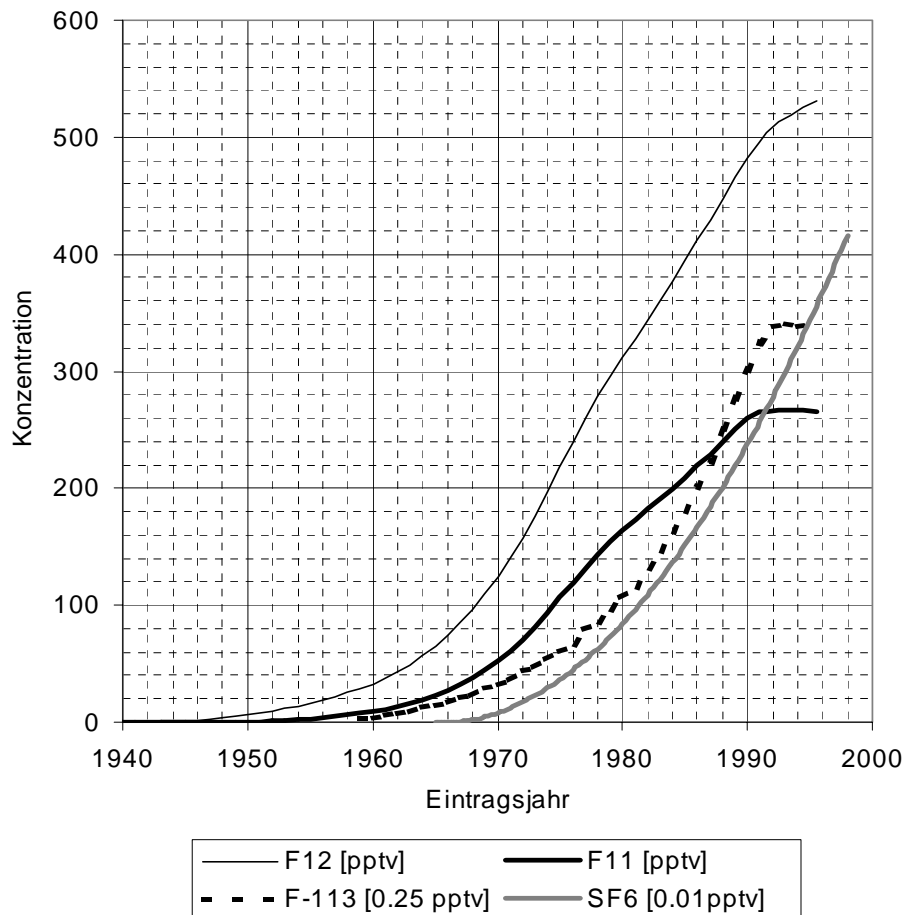
Die Proben zur Messung der Neon-Isotope werden in Kupferrohren mit einem Volumen von etwa 40 ml genommen, die an den beiden Enden durch Stahlklemmen zusammen gequetscht werden. Vor Verschließen werden die Probenbehälter routinemäßig mit etwa 10 l Probenwasser gespült. Selbst nach Jahren der Lagerung zeigt sich in diesen Probenbehältern keine Veränderung im Gasgehalt (*Weiss (1968)*). Die Wasserproben werden durch Schütteln unter Vakuum quantitativ entgast (*Rupp (1986), Geffert (1989)*). Das durch Ausfrieren von Wasserdampf befreite Gas wird bis auf Helium, Neon und Wasserstoff in einer Kühlfalle an Aktivkohle adsorbiert. Die Trennung von Helium und Neon geschieht danach in einer mit Aktivkohle als Adsorber ausgestatteten Tiefkühlfalle. Die Messung der Neonisotope wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer durchgeführt (*Schlosser et al. (1989)*). Nachweisgrenze ist  $10^{-11}$  mbar (*Rupp (1993)*). Eine Multiprobenstudie ergab für ozeanische Proben eine Reproduzierbarkeit von etwa 0,7 % (*Rupp (1993)*).

### 1.3.4 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)

F-11 (CCl<sub>3</sub>F), F-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) und F-113 (C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>) sind rein anthropogen erzeugte Gase. Sie sind farb- und geruchlos und chemisch äußerst träge. Physikalisch-chemische Daten der FCKW finden sich zum Beispiel in *Rowland (1990)*. Sie wurden hauptsächlich als Treib-, Kälte- und Lösungsmittel eingesetzt. F-11, F-12 und F-113 tragen zum Treibhauseffekt (*Ramanathan (1975), Dickinson und Cicerone (1986), Hansen (1989), Fisher et al. (1990)*) und zum Ozonabbau durch photolytische Prozesse in der Stratosphäre bei (*Molina und Rowland (1974)*).

Die FCKW verhalten sich im Grundwasser im Wesentlichen inert (*Rowland und Molina (1975), Lovley und Woodward (1992)*), allerdings mit zwei Einschränkungen. Zum einen können sie durch Sorption retardiert sein und zum anderen werden sie unter anaeroben Bedingungen mikrobiell abgebaut. Zur Quantifizierung der Sorption kann der Verteilungskoeffizient  $K_d$  zwischen der sorbierten und der in Wasser gelösten Anteile dienen. Verschiedene Studien (zum Beispiel *Schwarzenbach und Westall (1981)*) zeigen, dass für die Sorption an organischem Material der Verteilungskoeffizient mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff korreliert ist. Als weiterer Parameter kommt dabei der Verteilungskoeffizient der Substanz zwischen

organischem Kohlenstoff und Wasser  $K_{oc}$  hinzu. Cook *et al.* (1995) geben aufgrund einer empirischen Relation zwischen Löslichkeit und  $K_{oc}$  von Hassett *et al.* (1983)  $K_{oc}$ -Werte bei 25 °C von 100 (F-11), 235 (F-12) und 175 (F-113) an. Ciccioli *et al.* (1980) fand in einem Säulenexperiment mit natürlichem Sand vernachlässigbare Retardierung für alle drei FCKW und mit Kalkstein  $K_d$ -Werte von 0,01 (F-11), 0 (F-12) und 0,07 (F-113). Brown (1980) bestimmte  $K_d$ -Werte für F-11 von 0,05 in natürlichem Sand und 0,16 in sandigem Lehm mit einem  $f_{oc}$ -Wert von 0,4 %. Jackson *et al.* (1992) schließlich bestimmte für F-113  $K_d$  in einem Säulenexperiment mit feinem Sand ( $f_{oc} = 0,06$  %) zu 1,45.



**Abbildung 3:** Reinluftkonzentrationen der vier Tracer F-11, F-12, F-113 und  $SF_6$ . 1 pptv ist definiert zu  $10^{-12}$  NISpurenstoff/NILuft mit NI = Liter bei Normalbedingungen. Die Konzentrationen von F-113 beziehungsweise  $SF_6$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in vier- beziehungsweise hundertfacher Überhöhung dargestellt.

Unter anaeroben Bedingungen können die FCKW im Grundwasser mikrobiell abgebaut werden (Khalil und Rasmussen (1989), Lovley und Woodward (1992), Oster (1994), Semprini *et al.* (1992)). Oster *et al.* (1996b) studierte den Abbau der FCKW in verschiedenen Systemen und fand Abbauraten von  $0,05 - 2,3 \cdot 10^4$  pmol/(l·a) für F-12 und  $0,4 - 3 \cdot 10^5$  pmol/(l·a) für F-11 ( $1 \text{ pmol} = 10^{-12} \text{ mol}$ ). Das Verhältnis der jeweiligen

Abbauraten scheint dabei konstant  $9 \pm 2$  zu betragen. Die höchste Abbaurrate zeigt F-11, die geringste F-113 (*Khalil und Rasmussen (1989), Semprini et al. (1992)*).

Natürliche Quellen für die FCKW sind nicht bekannt. Die atmosphärischen Lebenszeiten von F-11, F-12 und F-113 liegen bei 44 a, 180 a und 85 a (*Cunnold et al. (1994), Cook und Solomon (1997), Fraser et al. (1996)*). Die in dieser Arbeit verwendeten Eintragsfunktionen von F-11 und F-12 sind *Oster (1994)* entnommen und nach *Harald Oster (persönliche Mitteilung)* erweitert (Abbildung 3). Der Eintragsfunktion liegen ab Ende der siebziger Jahre Messdaten eines globalen Messnetzes zugrunde (*Cunnold (1983a), Cunnold (1983b)*), die inzwischen kontinuierlich auf dem Internet veröffentlicht werden (<http://cdiac.esd.ornl.gov/ndps/alegacy.html>). Vor 1975 wurden die durch *McCarthy et al. (1976)* und *Prather et al. (1987)* aus Emissionsdaten im Rahmen des Global Circulation Model rekonstruierten Eintragsfunktionen verwendet. Der Anstieg für diese beiden Tracer verläuft bis Mitte der siebziger Jahre etwa exponentiell, danach linear, um ab 1988 aufgrund der Restriktionen bezüglich der Herstellung langsam in einen Abstieg überzugehen (*Elkins et al. (1993)*). In der Südhemisphäre, sind die Konzentrationen bedingt durch den langsamen interhemisphärischen Austausch (*Zimmermann et al. (1989)*) und der hauptsächlichlichen Verteilung der FCKW-Quellen in der Nordhemisphäre, signifikant geringer (*Hyson et al. (1980)*).

Die atmosphärischen Konzentrationen von F-113 steigen bis 1993. Messungen von atmosphärischen F-113-Konzentrationen wurden durch *Singh et al. (1977), Singh et al. (1983), Tominaga (1992)* und *Simmonds et al. (1992)* publiziert. *Fraser et al. (1996)* gibt eine ausführliche Zusammenstellung von F-113-Messungen in Reinluft an. In dieser Arbeit wurden die atmosphärischen Konzentrationen von Mace Head, Irland und Cape Meares, Oregon, USA benutzt, um die Reinluftkonzentration von F-113 in mittleren Breiten der Nordhemisphäre zu rekonstruieren (Daten von *Fraser et al. (1996), Montzka et al. (1996)* zusammengestellt in *Bauer (1997)*). Vor 1978 sind keine Messungen bekannt und die atmosphärische Konzentration von F-113 wurde durch exponentielle Extrapolation rekonstruiert (*AFEAS (1996)*). Seit 1993 sind die atmosphärischen Konzentrationen von F-113 nahezu konstant (*Montzka et al. (1996), Hurst et al. (1997)*). Dieser Trend konnte durch eigene Luftmessungen in Heidelberg im Frühjahr 1997 bestätigt werden. In diesem Zeitraum wurde in Heidelberg eine konstante Konzentration von  $86 \pm 1,6$  pptv gemessen (*Bauer (1997)*).

Die Löslichkeiten der FCKW wurden durch *Warner und Weiss (1985)* (F-11) und (F-12) und *Bu und Warner (1995)* (F-113) gemessen. Sie betragen bei 10 °C 0,50 Nml/gH<sub>2</sub>O (F-11), 0,12 Nml/gH<sub>2</sub>O (F-12) und 0,15 Nml/gH<sub>2</sub>O (F-113).

Bei Probenahme und Messung von FCKW-Proben müssen die verwendeten Materialien auf ihre Kontaminationsmöglichkeit geprüft werden (*Reynolds (1990)*). Bei der Probenahme wurde nach einem Verfahren nach *Harald Oster (persönliche Mitteilung)* vorgegangen. Die Proben werden in 500 ml Glasflaschen unter Vermeidung von Kontakt mit der Umgebungsluft und Fett oder Öl genommen. Letzteres ist notwendig, da die Signale dieser Stoffe mit denen der FCKW im Messsystem interferieren können (*Fulda (1996c)*). Die Glasflaschen wurden in einem 10 l Eimer stehend von unten möglichst laminar mit Wasser gefüllt. Die Flaschen laufen über und



der Wasserstrom wird aufrecht erhalten bis der Eimer gefüllt ist (*Oster et al. (1996b)*). Danach werden sie unter Wasser verschlossen und gelagert. Durch die stets vorhandene Kontaminationsgefahr bei Proben anthropogen erzeugter Gase im Spurenbereich, müssen die Probenbehälter vor der Probenahme ausreichend gespült werden. Bevor die Flasche geschlossen wird, werden daher auf diese Weise die Flasche und alle benutzten Materialien mit 10 l Probenwasser (das heißt dem Zwanzigfachen des Probenvolumens) gespült. Diese Menge hat sich im Rahmen von Vorstudien als ausreichend erwiesen (*Fulda (1996c)*).

Die Probenspülung muss derart sein, dass Kontaminationseffekte durch Adsorption an den Wänden der Probenbehälter und der benutzten Schläuche und Fittings ausgeschlossen werden können. Ein Adsorptionseffekt kann leicht nachgewiesen werden, wenn etwa ein Stück PVC in der Probenflasche zusammen mit dem Probenwasser gelagert wird. Bei der Benutzung von PVC-Schläuchen ist die Adsorption jedoch nicht zu befürchten, wie ebenfalls im Rahmen von Vorstudien durch unterschiedlich lange PVC-Schläuche (bis fast 50 m) gezeigt werden konnte (*Fulda (1996c)*). Die Kinetik der Sorption, beziehungsweise Lösung von FCKW in PVC, ist zu langsam, um bei den schnellen Spülprozessen einen Einfluss auf das Messergebnis zu haben.

Neben der oben beschriebenen Probenahmetechnik sind in der Literatur noch zwei weitere Techniken zur Probenahme beschrieben (*Busenberg und Plummer (1992)*, *Jean-Baptiste et al. (1994)*). Ein Vergleich dieser Techniken hat ergeben, dass sich bei Entgasungen während der Probenahme Unterschiede von den gemessenen Konzentrationen erhalten werden können, da durch die Entgasungen die FCKW teilweise aus dem Wasser entfernt werden (*Stark (1997)*, vergleiche Abschnitt 1.4). Bei den verschiedenen Probenahmetechniken wirken sich Entgasungen unterschiedlich aus, je nachdem, unter welchem Druck die Probenahme erfolgen kann und ob die Blasen bei der Probenahme mit aufgefangen und gemessen werden. Die höchsten Konzentrationen werden in Kupferrohren nach *Jean-Baptiste et al. (1994)*, die geringsten in Ampullen nach *Busenberg und Plummer (1992)* gemessen, die auch die schlechteste Reproduzierbarkeit zeigen. Treten keine Entgasungen bei der Probenahme auf, sind keine unterschiedlichen Messwerte zwischen den verschiedenen Methoden zu befürchten.

Da die FCKW-Proben nur beschränkt haltbar sind (*Fulda (1996c)*), werden die Messungen so bald wie möglich durchgeführt, meistens am Tag nach der Probenahme. Nach der Entgasung der FCKW aus etwa 20 ml des Probenwassers durch Strippen mit  $\text{Ar/CH}_4$ , werden die FCKW mittels Gaschromatographie getrennt und mit einem Elektroneneinfangdetektor (*Lasa und Sliwka (1990)*) quantitativ erfasst. Trägergas ist  $\text{Ar/CH}_4$ , Anreicherung erfolgt bei  $-25^\circ\text{C}$  und Desorption bei  $90^\circ\text{C}$ . Nachweisgrenze ist etwa 10 fmol/l (*Fulda (1996b)*,  $1 \text{ fmol} = 10^{-15} \text{ mol}$ ). Das Messsystem ist ausführlich in *Oster (1986)*, *Bullister und Weiss (1988)* und *Stark (1997)* beschrieben. Die Kalibrierung erfolgte mit einem gravimetrischen Standard der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Boulder, Colorado. Dieser Standard ist für F-12 und F-11 in guter Übereinstimmung mit dem SIO Standard (*Bullister und Weiss (1988)*, *Montzka et al. (1992)*). Die Dauer einer Messung beträgt etwa 20 Minuten.

Bei der Blankkorrektur ist zu beachten, dass bei einer Blank-Messung in der Regel der Peak sehr viel kleiner als bei einer Probenmessung ist. Es reicht aber nicht aus, nur die Fläche des Blankpeaks zu bestimmen, da die Basislinie des Chromatogramms in der Regel gebogen verläuft. Die Blankfläche setzt sich aus der gebogenen Basislinie des Chromatogramms und der geraden Verbindungslinie der beiden „Peakgrenzen“ zusammen. Sie kann bei konvexer Krümmung der Basislinie auch negativ sein. Die Grenzen für die Bestimmung der Blankfläche sind daher immer so zu wählen wie die Grenzen des Peaks, der durch den Blank korrigiert werden soll. Aus diesem Grund wurde ein Blank für jede Messung gesondert ausgewertet. Die Peakgrenzen bei der Blankauswertung wurden dabei an der gleichen Stelle wie die Peakgrenzen der zu korrigierenden Messung gewählt. Eine einzelne Messung wurde, wenn möglich, immer mit mehreren Blanks korrigiert und für die zur Korrektur benötigte Blankfläche der Mittelwert der Einzelblankflächen verwendet. Dieses Verfahren ist inzwischen in dem routinemäßig verwendeten Programm zur Auswertung von FCKW-Messungen (*Fulda (1996a)*) implementiert.

Die Bestimmung des Fehlers einer Messung erfolgt üblicherweise durch Fehlerfortpflanzungsrechnung aus den Einzelmessungen wie etwa Peakflächenbestimmungen in Chromatogrammen. Ein solches Verfahren trägt aber nicht den statistischen Schwankungen der Messwerte aufgrund der Probenahme Rechnung. Diese lassen sich auch nur bedingt abschätzen. Da angenommen wurde, dass diese maßgeblich in den Fehler eingehen, wurde in dieser Studie der statistische Fehler von Probenahme und Messung experimentell ermittelt. Es wurden für die FCKW ca. 70 Mehrfachproben genommen, welche meist aus zwei Einzelproben bestehen, so dass die gesamte Statistik für jeden Tracer auf insgesamt etwa 150 Einzelproben beruht. Von jeder Mehrfachprobe wurden Mittelwert und relative Standardabweichung berechnet. Die Mittelwerte der relativen Standardabweichung beträgt dann für nicht zu kleine Konzentrationen 3,13 % (F-11), 3,96 % (F-12) und 5,2 % (F-113) (*Fulda (1996c)*, *Bauer (1997)*). Die Reproduzierbarkeit ist damit besser als bei der Probenahmetechnik von *Busenberg und Plummer (1992)*, für die Reproduzierbarkeitsstudien von *Katz et al. (1995)*, *Szabo et al. (1996)* und *Stark (1997)* vorliegen.

### 1.3.5 Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>)

Grundwasserdatierungen mit Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) sind in der Literatur bisher nicht publiziert. Vorstudien wurden von *Dalmolin (1993)* durchgeführt. Er fand im Pfälzer Wald, im Odenwald und in der Rheinebene interpretierbare Werte und verglich die im Rahmen eines Boxmodells (Abschnitt 1.8.2) erhaltenen Datierungen mit Datierungen von F-11 und hydrogeologischen Daten mit befriedigenden Ergebnissen.

SF<sub>6</sub> ist ein Gas, für welches unter Bedingungen, wie sie in flachen Grundwässern vorliegen, keine chemischen Reaktionen bekannt sind. Eine Beschreibung dieser Substanz mit verschiedenen Methoden der Herstellung findet sich in *Gmelin (1963)*. SF<sub>6</sub> ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches chemisch bis etwa 500 °C nahezu inert und daher unbrennbar und auch ungiftig ist. Es gibt verschiedene Verfahren der Darstellung, etwa durch Überleiten von Fluor über brennenden

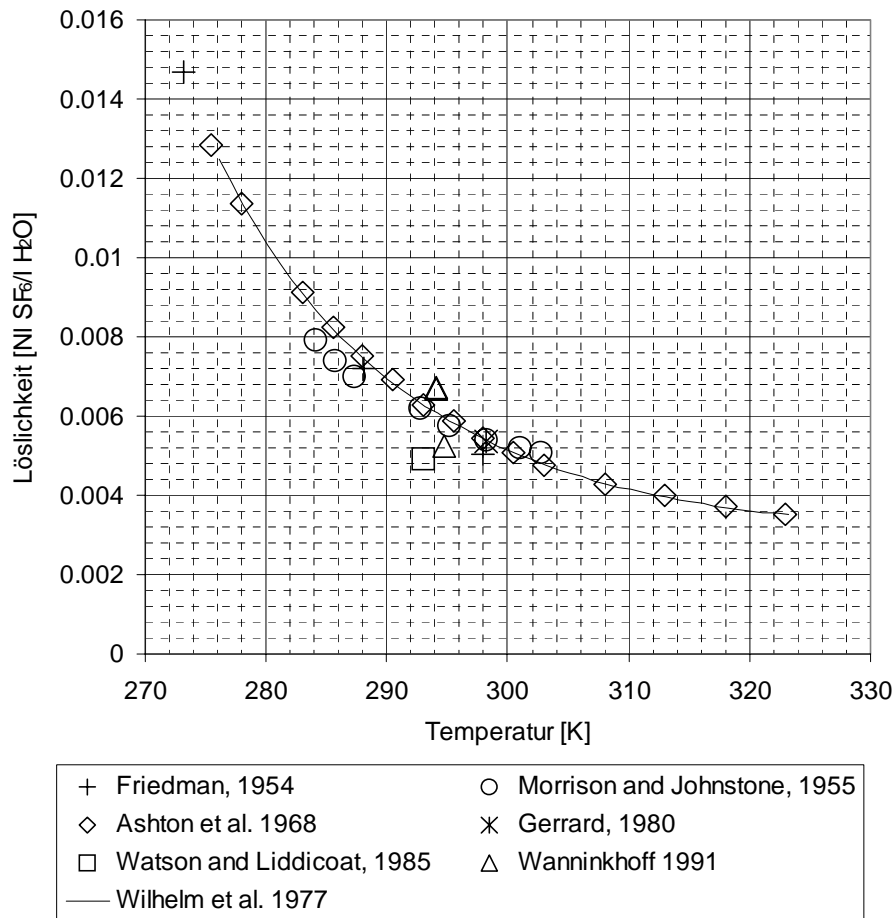
Schwefel.  $\text{SF}_6$  weist einen extrem hohen Einfangquerschnitt für thermische Elektronen auf und wird daher als elektrisches Schutzgas (*Ko et al. (1993)*), sowie in der Metallveredelung bei der Produktion von Aluminium und Magnesium (*MacNeal et al. (1990)*, *Stordal et al. (1993)*) verwendet. Weitere Verwendung findet  $\text{SF}_6$  als Füllgas in doppelwandigem Isolierglas, in Lecksuchsystemen und als Markierungstracer in wissenschaftlichen Studien (*Solvay (1994)*).

$\text{SF}_6$  ist wie die FCKW ein Treibhausgas (*Ramanathan et al. (1987)*). Pro Molekül hat es sogar ein wesentlich höheres Erwärmungspotential als F-11, trägt aber im Moment noch nur wenig zur globalen Erwärmung bei, da die Konzentrationen im Vergleich zu F-11 wesentlich geringer sind (*Albritton et al. (1995)*, *Ko et al. (1993)*).

Die wesentlichen Quellen und Senken für  $\text{SF}_6$  sind anthropogene Emissionen und photolytische Abbauprozesse in der Strato- beziehungsweise Ionosphäre. Die atmosphärische Lebensdauer von  $\text{SF}_6$  wurde zu 3200 a abgeschätzt (*Ravishankara et al. (1993)*).

Messungen der  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen in der Atmosphäre wurden von verschiedenen Autoren publiziert. Erste Messungen finden sich bei *Lovelock (1971)*. Er fand 0,03 pptv im Jahr 1970. Den zeitlichen Verlauf der  $\text{SF}_6$ -Konzentration in der Atmosphäre zeigt Abbildung 3 (*Maiss und Levin (1994)*, *Maiss et al. (1996)*). Die Kurve besteht aus Messungen an fünf Reinluftstation sowohl der Nord- als auch der Südhemisphäre. Die Messwerte reichen von 1978 bis 1995 in der Südhemisphäre und von 1990 bis 1995 in der Nordhemisphäre. Von ihren Messdaten leiteten *Maiss et al. (1996)* ein Polynom zweiter Ordnung zur Beschreibung der Konzentration von  $\text{SF}_6$  in der Nordhemisphäre ab, welches die Messwerte sehr gut wiedergibt. Der Gleichung liegt ein einfaches Atmosphärenmodell zugrunde, welches den interhemisphärischen Austausch berücksichtigt. *Geller et al. (1997)* geben für ihre Messwerte aus den Jahren 1987 bis 1996 einen nahezu identischen Kurvenverlauf an. Die relative Abweichung zu den Daten von *Maiss et al. (1996)* ist kleiner als 3 %. Die so ermittelte Eintragsfunktion ist in Abbildung 3 gezeigt. Sie gilt für Reinluftgebiete auf der Nordhalbkugel.

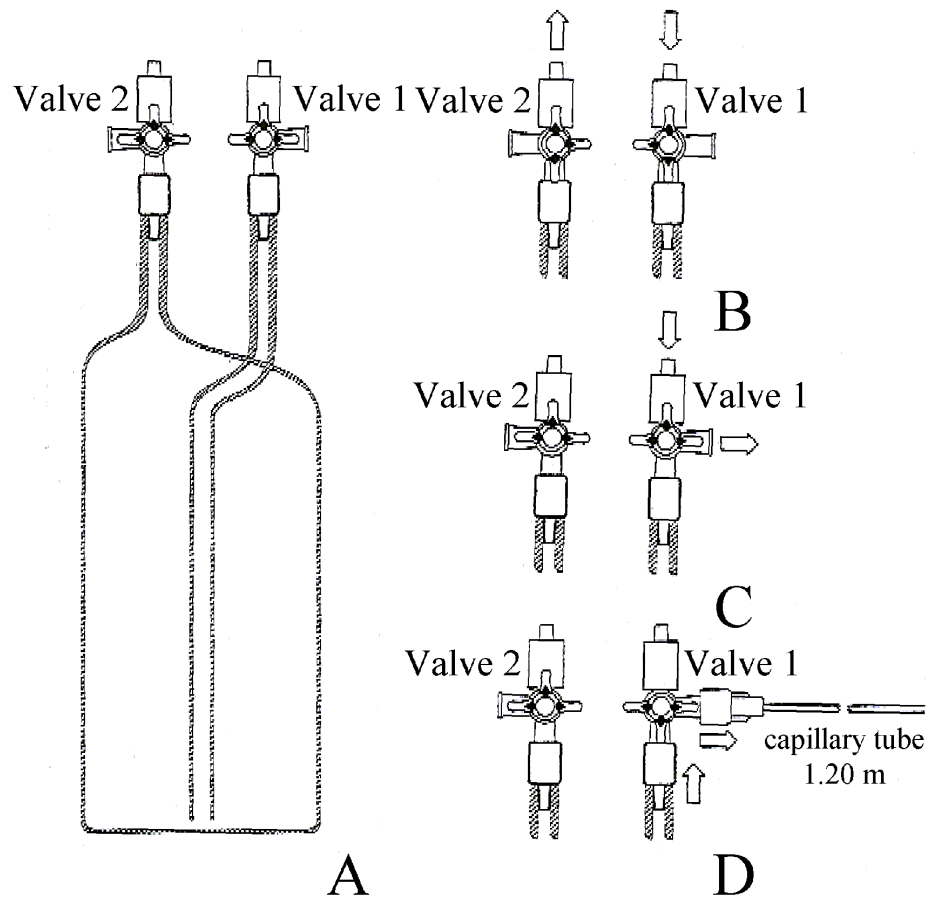
*Maiss et al. (1996)* gingen bei der Rekonstruktion der Reinluftkonzentration davon aus, dass  $\text{SF}_6$  vor der anthropogenen Produktion in der Atmosphäre nicht vorhanden war. Jüngste Untersuchungen (*Harnisch und Eisenhauer (1998)*) zeigen aber, dass die Bildung von  $\text{SF}_6$  unter bestimmten Bedingungen auch in natürlichen Systemen möglich ist. Der Mechanismus der natürlichen Bildung von  $\text{SF}_6$  ist noch nicht vollständig geklärt. *Harnisch und Eisenhauer (1998)* vermuten, dass die dazu notwendige Aktivierungsenergie durch natürlich vorkommende  $\alpha$ -Strahler geliefert wird, so wie es bereits von *Kranz (1966)* als Bildungsmechanismus von natürlichem  $\text{CF}_4$  vorgeschlagen worden ist. Unter dieser Annahme schätzen *Harnisch und Eisenhauer (1998)* einen natürlichen  $\text{SF}_6$ -Fluss von der Erdkruste in die Atmosphäre von 0,006 - 0,06 t/a ab, der zu einer natürlichen Background-Konzentration von 0,001 - 0,01 pptv führen würde. Eine Vernachlässigung der natürlichen Konzentration bei der Rekonstruktion der globalen Eintragsfunktion von  $\text{SF}_6$  ist damit gerechtfertigt.



**Abbildung 4:** Löslichkeit von  $\text{SF}_6$  nach Messung verschiedener Autoren.

Messungen der Löslichkeit von  $\text{SF}_6$  in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur wurden durch *Friedman (1954)*, *Morrison und Johnstone (1955)* sowie *Ashton et al. (1968)* publiziert. Eine Einzelmessung der Löslichkeit für 20 °C haben *Watson und Liddicoat (1985)* durchgeführt. *Gerrard (1980)* gibt für 25 °C eine weitere Messung an und für Temperaturen um 21 °C geben *Wanninkhof et al. (1991)* drei Messwerte an. *Wilhelm et al. (1977)* bezeichnen die Messdaten von *Ashton et al. (1968)* als die einzigen zuverlässigen Löslichkeitsdaten für  $\text{SF}_6$  in Wasser und haben sie benutzt, um eine empirische Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zu gewinnen.

Die experimentellen Daten und die Kurve der empirischen Gleichung sind in Abbildung 4 gezeigt. Aufgetragen ist die Löslichkeit von  $\text{SF}_6$  in Wasser der Salinität 0 in Abhängigkeit der Temperatur. Für Salinität > 0 ergeben sich durch den sogenannten Aussalzeffekt kleinere Werte. Für  $\text{SF}_6$  wurden diese von *Morrison und Johnstone (1955)* und von *Wanninkhof et al. (1991)* gemessen. Die Kurve nach *Wilhelm et al. (1977)* zeigt gute Übereinstimmung mit den Daten aus *Ashton et al. (1968)*, *Friedman (1954)* und für Temperaturen über 15 °C mit den Daten aus *Morrison und Johnstone (1955)*. Die Messungen von *Morrison und Johnstone (1955)* unter 15 °C, von *Gerrard (1980)* und von *Wanninkhof et al. (1991)* liegen im Bereich der Fitkurve. Der Messwert von *Watson und Liddicoat (1985)* hält den Vergleich mit den anderen Autoren nicht



**Abbildung 5:** Probenahme flasche für  $\text{SF}_6$ -Messungen in Grundwasser und die Stellung der Ventile 1 und 2: (A) Flasche mit Ein- und Auslass und den Ventilen, (B) Position der Ventile während Spülung und Befüllung der Flasche, (C) Position der Ventile während der Spülung der Kapillare, (D) Position der Ventile während Transport und Lagerung der Probe (verändert nach *Dalmolin (1993)*).

stand. In dieser Arbeit wurde die Löslichkeit von  $\text{SF}_6$  nach *Wilhelm et al. (1977)* verwendet.

Zur Probenahme und Lagerung von Wasser zur Messung der  $\text{SF}_6$ -Konzentration wurde eine Probenahme flasche entwickelt, die die Voraussetzung der kontaminationsfreien Probenahme und Lagerung erfüllt, sowie ein ausreichendes Wasservolumen zur Verfügung stellt, um die geringen Konzentrationen zu messen (*Wanninkhof et al. (1991)*, *Dalmolin (1993)*). Die Probenflasche ist in Abbildung 5-A dargestellt. Das Material der Flasche ist Glas (DURAN 50), das der Fittings ist PVC. Das Volumen der Flasche ist etwa 550 ml. Die Flasche wird durch Ventil 1 gefüllt. Das Wasser wird vom Boden her möglichst laminar aufgeschichtet. Ist die Flasche voll, kann das Wasser durch Ventil 2 die Flasche wieder verlassen (Abbildung 5-B). Auf diese Weise wird die Flasche mit etwa dem Zehnfachen ihres Eigenvolumens gespült. Während des Spülvorgangs werden alle Luftblasen aus dem System entfernt.

Nach Beendigung des Spülvorgangs wird Ventil 2 geschlossen. An Ventil 1 ist eine PVC-Kapillare von 1,20 m (Innendurchmesser: 1 mm, siehe Abbildung 5-D) gefittet. Ventil 1 wird so gestellt, dass das Probenwasser nun durch die Kapillare an Ventil 1 geleitet wird, was zur Spülung der Kapillare dienen soll (Abbildung 5-C). Ist die Kapillare ausreichend gespült, wird der Ausgang der Kapillare, während der Spülvorgang noch aufrecht erhalten wird, in einem Gefäß mit Wasser fixiert. Danach wird Ventil 1 so gestellt, dass die Verbindung von Flasche zur Kapillare hergestellt ist (Abbildung 5-D). In dieser Lage wird die Flasche transportiert und gelagert. Der Grund für die Kapillare ist die thermische Ausdehnung des Wassers. Grundwasser weist in der Regel eine Temperatur von etwa 10 °C auf, während im Labor eher 20 °C herrschen. Obwohl der thermische Ausdehnungskoeffizient von Wasser bei 15 °C nur etwa  $1,5 \cdot 10^{-4}/\text{K}$  beträgt (*Schoeller (1962)*), kann die thermische Expansion des Wassers doch die Flasche zerstören, wenn sie gasfrei mit Wasser gefüllt ist. Über die Kapillare ist die Möglichkeit zur thermischen Expansion gegeben.

Die Länge der Kapillare ist so gewählt, dass eine Kontamination vernachlässigbar bleibt. Eine mögliche Kontamination des Probenwassers durch die Kapillare während der Probenahme und -lagerung kann auf zwei Arten erfolgen. Einerseits kann infolge Temperaturerniedrigungen während der Lagerung durch thermische Kompression Wasser aus dem Behälter, in welchem sich das Ende der Kapillare befindet, in die Probenflasche gezogen werden. Die thermische Kompression kann einfach berechnet werden. Bei einer Kapillarenlänge von 1,20 m kann die Temperatur damit um 8 °C unter ihre Maximaltemperatur sinken, ohne dass eine Kontamination durch Einsaugen aufgrund thermischer Kompression erfolgt. Größere Temperaturabfälle sollten also während Transport und Lagerung vermieden werden. Sollte die Temperatur allerdings doch einmal stärker abfallen, so ergibt sich in der Probenflasche pro Grad abfallender Temperatur ein Verhältnis von kontaminiertem Wasservolumen zu Probenwasservolumen, welches gerade dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten entspricht. Dieser ist für alle Temperaturen  $T < 35^\circ\text{C}$  kleiner als  $3,5 \cdot 10^{-4}/\text{K}$ .

Auf der anderen Seite kann die im Allgemeinen höhere Konzentration im Wassergefäß, in welchem sich das Kapillarenende befindet, in die Probenflasche diffundieren. Der Diffusionskoeffizient von  $\text{SF}_6$  in Wasser liegt nach *King und Saltzman*

(1995) bei etwa  $10,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  bei  $20^\circ\text{C}$ . Der maximal mögliche diffusive Fluss von  $\text{SF}_6$  durch die Kapillare kann zu  $0,0022 \text{ fmol/l} \cdot \text{d}$  abgeschätzt werden, wenn in der Probenflasche eine Konzentration von  $0 \text{ fmol/l}$  und im Wassergefäß eine Konzentration von  $2 \text{ fmol/l}$  vorliegt.

Eine Kontamination durch die Kapillare ist damit bei einer Lagerungszeit  $< 30 \text{ d}$  sowie nicht zu großen Temperaturabsenkungen vernachlässigbar und wurde bei den bisher durchgeführten Messungen auch nie beobachtet.

Die  $\text{SF}_6$ -Konzentration in Luft und Wasser wird gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor bestimmt, durch den das Gas aufgrund seines extrem hohen Einfangquerschnitts für thermische Elektronen sehr empfindlich nachgewiesen werden kann. Die Apparatur ist ausführlich in *Maiss et al. (1996)* beschrieben. Hochreiner Stickstoff dient als Trägergas. Die Trennsäulen sind mit Molekularsieb ( $5 \text{ \AA}$ ) und die Adsorptionsfalle mit Porapak-Q gefüllt. Säulentemperatur und Detektor-Temperatur liegen bei  $65^\circ\text{C}$  und  $330^\circ\text{C}$ . Die Adsorptionsfalle konzentriert das  $\text{SF}_6$  bei  $-77^\circ\text{C}$  und setzt es bei  $100^\circ\text{C}$  wieder frei. Die Nachweisgrenze des Systems liegt bei  $0,015 \text{ fmol}$  (*Maiss et al. (1996)*), die Linearität ist bis etwa  $8 \text{ fmol}$  nachgewiesen (*Dalmolin (1993)*). Die Dauer einer Messung beträgt etwa 10 Minuten.

Zur Injektion von  $\text{SF}_6$  in das Messsystem wird eine Headspace-Technik verwendet (*Watson et al. (1987)*, *Wanninkhof et al. (1991)*, *Dalmolin (1993)*). Durch das Ventil 2 (Abbildung 5) wird ein Headspace von etwa  $50 \text{ ml}$  hochreinem Stickstoff in die Flasche injiziert und dabei ein Teil des Probenwassers durch Ventil 1 verdrängt. Durch Schütteln der Probenflasche werden nun die  $\text{SF}_6$ -Konzentration im Headspace und im Wasser in das Lösungsgleichgewicht gebracht. Durch die geringe Löslichkeit von  $\text{SF}_6$  in Wasser (Abbildung 4) werden damit etwa  $99\%$  des  $\text{SF}_6$  in die Gasphase überführt. Vorstudien (*Dalmolin (1993)*) zeigten, dass das Ausschütteln als exponentieller Vorgang mit einer Zeitkonstanten von  $3,2 \text{ Minuten}$  beschrieben werden kann. Das bedeutet, dass  $95\%$  der Gleichgewichtskonzentration nach etwa zehn Minuten und  $99\%$  der Gleichgewichtskonzentration nach ca.  $15 \text{ Minuten}$  Schütteldauer unter reproduzierbaren Bedingungen erreicht war. In Routine-Messungen wurde eine Schütteldauer von mindestens  $20 \text{ Minuten}$  gewählt. Nachdem sich die Gleichgewichtskonzentration im Headspace eingestellt hat, wird dieser kontaminationsfrei in eine  $83 \text{ ml}$ -Probenschleife des Gaschromatographen injiziert und gelangt zur Messung.

Die Kalibration des Gaschromatographen erfolgt durch eine  $\text{N}_2/\text{SF}_6$ -Gasmischung. Die Konzentration des Eichgases wurde gravimetrisch bestimmt (*Maiss (1992)*). Eine Messserie umfasst im Allgemeinen mehrere Standard- und Standardblankmessungen zu Beginn und Ende der Messserie sowie den Probenmessungen, ebenfalls unterbrochen von Blankmessungen. Aus den blank-korrigierten Peakflächen der Standards wird das Verhältnis von Peakfläche zu  $\text{SF}_6$ -Menge ermittelt und damit die  $\text{SF}_6$ -Menge aus den blank-korrigierten Peakflächen von den Probenmessungen bestimmt.

Bei der Blankkorrektur wurde wie bei der Blankkorrektur für die FCKW verfahren (Abschnitt 1.3.4). Bei der  $\text{SF}_6$ -Messung ist das Problem der Willkür bei der Wahl der

Peakgrenzen bei einem Blank noch verschärft, da bei diesem Messsystem in der Regel überhaupt kein Peak im Chromatogramm der Blankmessung zu erkennen ist. Trotzdem ist die zu ermittelnde Blankfläche im Allgemeinen nicht Null, da die Basislinie des Chromatogramms gebogen sein kann.

Mit der gemessenen  $\text{SF}_6$ -Menge, der Labortemperatur und der Löslichkeit wird die Menge von  $\text{SF}_6$ , die bei dem Schüttelvorgang im Probenwasser verblieben ist, ermittelt und zur gemessenen  $\text{SF}_6$ -Menge addiert. Durch die Wägung der leeren Flasche, der mit Wasser gefüllten Flasche und der mit Wasser und Headspace gefüllten Flasche kann das Volumen des ausgeschüttelten Wassers und damit schließlich die Konzentration von  $\text{SF}_6$  im Probenwasser ermittelt werden.

Zur Abschätzung der Messunsicherheit wurde eine Reproduzierbarkeitsstudie durchgeführt. Es wurden etwa 70 Mehrfachproben bestehend aus meist zwei Einzelproben analysiert und von jeder Mehrfachprobe Mittelwert und relative Standardabweichung berechnet. Der Mittelwert aller relativen Standardabweichungen lag bei 3,05 %. Dies Ergebnis zeigt, dass mit den verwendeten Mess- und Probenahmeverfahren reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Lagerungsexperimente von Grundwasserproben zeigen, dass die  $\text{SF}_6$ -Konzentration im Probenwasser selbst bei Kontakt mit PVC wesentlich stabiler ist als die FCKW-Konzentration (*Fulda (1996c)*). Die Proben können daher wesentlich länger gelagert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gebiete (Abschnitte 2.2, 2.3, 3.1, 3.2 und 3.3) sind alle auch auf  $\text{SF}_6$  untersucht worden. In etwa der Hälfte der Feldbeprobungen sind  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen gefunden worden, die weit über dem Lösungsgleichgewicht mit heutigen Luftkonzentrationen liegen. Im Rahmen dieser Studie wurden Überhöhungen gegenüber dem Lösungsgleichgewicht mit Reinluft von bis zu 2000 % im Grundwasser gefunden. Verschiedene Kontakte zu Gruppen, welche ebenfalls  $\text{SF}_6$ -Messungen in der Umwelt durchführen, ergaben, dass dieses Phänomen ein globales Problem ist und nicht etwa von den bearbeiteten Gebieten oder den individuellen Messverfahren abhängt. Zur Erklärung der überhöhten Konzentrationen wurden in früheren Arbeiten meist Kontaminationen vermutet. *Dalmolin (1993)* fand Konzentrationen bis zu 91 fmol/l, ohne diese erklären zu können. *Clark (1995)* nahm zur Erklärung überhöhter  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen eine Kontamination durch Abwässer an, *Rik Wanninkhof (persönliche Mitteilung)* erklärte überhöhte Werte in der Santa Monica Bucht durch Torpedos, *Ulrich Fischer, (persönliche Mitteilung)* führte die überhöhten  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen auf Interferenz des  $\text{SF}_6$ -Peaks mit Peaks von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Chromatogramm zurück. Verschiedene Experimente wurden durchgeführt, um diese und weitere Hypothesen der Herkunft der hohen  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen zu überprüfen (*Fulda (1996c)*). Demnach kann eine Kontamination der Atmosphäre beziehungsweise des benutzten Gerätes ausgeschlossen werden.

Alle aufgetretenen Effekte könnten durch eine Interferenz im Chromatogramm durch  $\text{N}_2\text{O}$  erklärt werden. *Singh et al. (1983)* gibt die Lage des  $\text{N}_2\text{O}$ -Peaks neben dem  $\text{SF}_6$ -Peak an.  $\text{N}_2\text{O}$  ist ein Abbauprodukt von Nitrat ( $\text{NO}_3$ ) und sollte daher gerade in  $\text{NO}_3$ -belasteten Böden anzutreffen sein. Aus diesem Grund wurde Wasser mit überhöhten  $\text{SF}_6$ -Werten zusätzlich an einem Gaschromatographen mit nachgeschaltetem



Quadrupolmassenspektrometer mit Elektronenstoßionisation am Max-Planck-Institut für Aeronomie in Katlenburg/Lindau untersucht. Die benutzte Apparatur ist in *Harnisch (1996)* beschrieben. Die Messergebnisse der beiden Messsysteme stimmten innerhalb der Messgenauigkeiten überein. Eine Interferenz im Messsystem scheint damit sehr unwahrscheinlich. Wenn eine solche Interferenz vorliegt, müsste sie durch einen Stoff erfolgen, der gleiche Retentionszeit sowie gleiches e/m-Verhältnis hat wie SF<sub>6</sub>.

Neueste Arbeiten von *Harnisch und Eisenhauer (1998)* lassen eine natürliche Quelle von SF<sub>6</sub> wahrscheinlich erscheinen. *Harnisch und Eisenhauer (1998)* fanden SF<sub>6</sub> in fluorhaltigen Mineralen für dessen Herkunft anthropogene Quellen ausgeschlossen werden. Aufgrund ihrer Messungen schätzen *Harnisch und Eisenhauer (1998)* einen gegenüber den anthropogenen Emissionen vernachlässigbaren Fluss des natürlichen SF<sub>6</sub> aus der Erdkruste ab. Da das natürliche SF<sub>6</sub> in der Erdkruste gebildet wird, kann es allerdings direkt in das Grundwasser eingetragen werden. Wegen der geringen Löslichkeit von SF<sub>6</sub> können daher auf diese Weise hohe Kontaminationen im Sinne der Datierung entstehen. *Harnisch und Eisenhauer (1998)* schätzen, dass durch die Auflösung Fluorit enthaltender Minerale Konzentrationen von 30 fmol/l im Grundwasser leicht entstehen können, was etwa einer 15-fachen Überhöhung gegenüber der SF<sub>6</sub>-Konzentration einer rezenten Probe im Gleichgewicht mit der Atmosphäre bedeutet.

Das Auftreten von natürlichem SF<sub>6</sub> verbietet in der Regel die Verwendung von SF<sub>6</sub> als Datierungstracer. Eine Ausnahme bildet die in Abschnitt 3.2 durchgeführte Feldstudie im Gebiet Gambach, für die die überhöhten SF<sub>6</sub>-Konzentrationen zeitlich und räumlich eng begrenzt auftraten.

#### 1.4 Feldbeprobung

Bei den beprobten Stellen handelte es sich um Trinkwasserbrunnen, Grundwassermessstellen, gefasste und ungefasste Quellen, Oberflächenwasser, sowie Luftproben. Ein großes Problem bei der Probenahme zur Messung gelöster Gase stellen Entgasungen dar (*Stark (1997)*). Dabei werden gelöste Gase (etwa CO<sub>2</sub>) durch die Druckentlastung des Wassers bei der Probenahme freigesetzt. Die dann durch das Probenwasser perlenden Bläschen können die gelösten Spurenstoffe aufnehmen und damit die Konzentrationen der Spurenstoffe im Wasser verringern (*Stute (1989)*). Durch die Wahl der Pumpen können Entgasungen produziert werden. Ein Vergleich von verschiedenen Pumpentypen für die Entnahme von <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Proben wurde von *Gröning (1989)* durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass Schlauchquetschpumpen und Saugpumpen große Entgasungen produzieren können, während durch Tauchpumpen und hydraulische Pumpen keine Entgasungen verursacht werden. Um Entgasungen zu vermeiden, erfolgten alle Wasserprobenahmen mit Tauchpumpen (Grundfoss SP5A-25 und MP1 oder vorinstallierte Pumpen), bei denen der Druck bei der Probenahme relativ hoch eingestellt werden kann. Stellenweise wurde auch mit hydraulischen Pumpen beprobt. Dabei handelt es sich um zwei in das Wasser reichende ineinander gestellte Rohre, bei denen in dem äußeren Rohr ein Gasdruck aufgegeben wird und so das Wasser in dem inneren Rohr nach oben gedrückt und der Probenahme zugeführt wird (*Gröning*

(1989)). Im Falle vorinstallierter Pumpen wurde an der Rohwasserabnahme der Brunnen beprobt.

Wo immer möglich wurde auf laminaren Fluss bei der Probenahme geachtet, um durch Wirbelbildung entstehende Entgasungen zu vermeiden. Bei den Schläuchen zur Probenahme wurde darauf geachtet, dass die Querschnitte sich nicht erweiterten, da die damit verbundene Ablösung zur Wirbelbildung führen kann. Des weiteren wurden immer durchsichtige Schläuche verwendet (*Gröning (1989)*), um Entgasungserscheinungen beziehungsweise Luftblasen zu erkennen und abstellen beziehungsweise entfernen zu können. Routinemäßig wurden die Probenbehälter auch mechanisch behandelt, um Luftblasen zu entfernen.

Die Messstelle und alle benutzten Fittings werden mit einem Wasservolumen gespült, welches mindestens dem dreifachen Volumen der Messstelle und der benutzten Fittings entspricht. Im Anschluss an die Spülprozedur werden die Feldparameter, d.h. Wassertemperatur, Leitfähigkeit des Wassers und Sauerstoffkonzentration im Wasser gemessen. Ergeben die Feldparameter stabile Werte, wird Probenwasser in die Probenbehälter geleitet und die Proben wie in Abschnitt 1.3 beschrieben genommen. Das überführte Wasser kommt, abhängig von der Pumpleistung, direkt von der Pumpe oder wird durch einen Bypass von dem Förderstrom der Pumpe abgenommen.

## 1.5 Regionale Überhöhung

Die in dieser Arbeit gemessenen anthropogen erzeugten Spurenstoffe zeigen in der Atmosphäre beziehungsweise im Niederschlag in der Nordhemisphäre deutlich höhere Konzentrationen als in der Südhemisphäre. Die Ursache dafür ist, dass diese Spurenstoffe im Wesentlichen in der Nordhemisphäre emittiert wurden und die Vermischung in die Südhemisphäre behindert ist (*Zimmermann et al. (1989)*). Zusätzlich zu diesem Effekt sind die Konzentrationen der anthropogen erzeugten Spurenstoffe auf dem Kontinent höher als in marinen Gebieten.

Für  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , die FCKW und  $\text{SF}_6$  ist die Ursache für die kontinentale Überhöhung, dass sie auf dem Kontinent durch anthropogene Aktivität emittiert werden. Das Ausmaß dieser Überhöhung in einem bestimmten Gebiet ist damit direkt abhängig von der Quellstärke des betrachteten Tracers in diesem Gebiet. Dieser Effekt wird als regionale Überhöhung bezeichnet. Solche Überhöhungen sind in verschiedenen Studien gemessen und publiziert worden (*Weiss et al. (1978)* für  $^3\text{H}$ ; *Singh et al. (1977)*, *Singh et al. (1992)*, *Simmonds et al. (1992)*, *Oster (1994)*, *Oster et al. (1996b)* für die FCKW; *Dalmolin (1993)* und *Geller et al. (1997)* für  $\text{SF}_6$ ).

Für die verschiedenen Tracer existieren unterschiedliche Methoden um die regionale Luftüberhöhung zu berücksichtigen. Die Quellen von  $^{85}\text{Kr}$  sind nur vereinzelt auf dem Kontinent verteilt (siehe Abschnitt 1.3.2). Aus diesem Grund stellt sich für  $^{85}\text{Kr}$  auf dem Kontinent ein homogenes globales Mittel ein. Die atmosphärischen Mischungsprozesse sind im Allgemeinen so schnell, dass nur in unmittelbarer Nähe einer Wiederaufbereitungsanlage erhöhte Konzentrationen von  $^{85}\text{Kr}$  gegenüber dem kontinentalen Mittel zu finden sind (*Weiss et al. (1983)*).

Für  $^3\text{H}$  wird die Eintragsfunktion an vielen Stationen in Europa gemessen (vergleiche Abschnitt 1.3.1), so dass man zur Datierung immer eine Eintragsfunktion in der Nähe des Untersuchungsgebietes verwenden kann. Dagegen liegen Langzeitmessreihen für atmosphärische Konzentrationen von  $\text{SF}_6$  und den FCKW nur für Reinluftgebiete vor. *Oster (1994)* entwickelte für die FCKW ein einfaches Modell für die regionale Überhöhung  $\delta(t)$ , nach dem diese proportional zur Emissionsrate  $E(t)$  des Spurenstoffes ist:

$$\delta(t) := \frac{c(t) - c_0(t)}{c_0(t)} = \text{const} \cdot E(t). \quad (9)$$

Die Proportionalitätskonstante kann durch die Messung der relativen Überhöhung zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t_0$  in dem zu untersuchenden Gebiet bestimmt werden.

Durch die Restriktionen bezüglich der Erzeugung und Emission der FCKW sind deren Konzentrationen auf dem Kontinent selbst in Ballungsgebieten inzwischen auf Reinluftniveau. Eine wichtige Folge davon ist, dass damit die regionale Überhöhung in einem bestimmten Gebiet nicht mehr mit Gleichung (9) zurück gerechnet werden kann, da der Faktor  $\delta(t_0)$  heute auf 0 abgesunken ist. Zukünftige Datierungen mit den FCKW können daher nur noch auf publizierte Überhöhungen aus vergangenen Jahren mit ähnlichem industriellen Aufkommen zurück greifen. *Oster et al. (1996b)* bestimmte aufgrund umfangreicher Luftmessungen regionale Luftüberhöhungen für städtische, ländliche, hochalpine und Reinluftgebiete, die eine Abschätzung für ähnliche Gebiete erlauben.

Es ist zu beachten, dass die regionale Luftüberhöhung die größte Unsicherheit bei der Rekonstruktion der Eintragsfunktionen der FCKW und  $\text{SF}_6$  für ein bestimmtes Gebiet darstellt. Die vereinfachenden Annahmen bei der Rückrechnung in die Vergangenheit nach Gleichung (9), sowie die aufgrund ihrer hohen Variabilität schwer zu bestimmende aktuelle regionale Luftüberhöhung  $\delta(t_0)$  (*Oster et al. (1996b)*) bewirken bei der Bestimmung der regionalen Eintragsfunktion große Unsicherheiten.

## 1.6 Transport durch die ungesättigte Bodenzone

Den in Abschnitt 1.3 beschriebenen Eintragsfunktionen der unterschiedlichen Tracer liegen Konzentrationsmessungen zugrunde, die über der Erdoberfläche durchgeführt wurden. Für Grundwasserdatierungen ist damit die Verzögerung der Tracer durch die ungesättigte Bodenzone zu berücksichtigen. Diese kann sich für die Tracer signifikant unterscheiden, je nach dem Transportmechanismus durch die ungesättigte Bodenzone. Tritium durchquert die ungesättigte Bodenzone mit dem Sickerwasser. Für Lössboden liegt die Geschwindigkeit des Sickerwassers in der Größenordnung von 1m/a (*Zimmermann et al. (1965)*, *Blume (1968)*, *Smith (1970)*, *Zimmermann (1975)*, *Matthess et al. (1979)* und *Delbrück (1997)*).

*Zoellmann (1995)* entwickelte ein einfaches Modell um die Aufenthaltszeit in der ungesättigten Bodenzone zu berechnen (*Zoellmann und Kinzelbach (1996)*). Der Transport des Sickerwassers durch die ungesättigte Bodenzone wird als kolbenflussartig angenommen, das heißt, dass die gleiche Menge Wasser, die

innerhalb eines bestimmten Zeitinkrementes an der Obergrenze der ungesättigten Bodenzone in diese infiltriert, auch am Grundwasserspiegel in das Grundwasser infiltriert (hydraulischer Anschluss). Dieses Modell wird zur Berechnung des  $^3\text{H}$ -Transportes in der ungesättigten Bodenzone in Abschnitt 3.2 verwendet.

Die Modellannahme stellt allerdings nur eine sehr grobe Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse dar. Eine bessere Beschreibung der Sickerwasserströmung ist durch die Gleichung von Richards gegeben (*Gelhar (1993)*). Die Lösung der Richards-Gleichung ist jedoch numerisch aufwendig. Zu dem vorstehend beschriebenen Modell der Sickerwasserströmung gelangt man, wenn man in der Richards-Gleichung die Sättigung und die Leitfähigkeit als konstant annimmt. Zusätzlich werden eine verschwindende Diffusion/Dispersion und eine rein vertikale Strömung in der ungesättigten Bodenzone angenommen.

Alle anderen in dieser Studie beschriebenen Tracer diffundieren durch die ungesättigte Bodenzone (*Weeks et al. (1982)*, *Cook und Solomon (1995)*). Durch den Diffusionsprozess werden atmosphärische Konzentrationsschwankungen der Tracer stark heraus gedämpft, wie *Oster et al. (1996b)* für die FCKW explizit zeigen konnte. Dieser Transportprozess ist zwar abhängig vom Luftgehalt des Bodens beziehungsweise Gesteins (*Scheffer und Schachtschnabel (1992)*), im Allgemeinen aber wesentlich schneller als der Sickerwassertransport. Effektive Diffusionskoeffizienten in der ungesättigten Bodenzone sind im Allgemeinen kleiner als Diffusionskoeffizienten in reiner Luft, da die Diffusionsweglänge durch das poröse Medium verlängert ist. *Weeks et al. (1982)* fand in sandigen Böden durch Bestimmung von Konzentrationsprofilen bis 45 m in der ungesättigten Bodenzone effektive Diffusionskoeffizienten von  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-11) und  $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-12). *Oster (1994)* fand durch Zeitreihen der F-11- und F-12-Konzentrationen in einem sandigen Boden bis 4 m aufgrund von Amplitudendämpfungen und Phasenverschiebungen effektive Diffusionskoeffizienten von  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-11) und  $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-12). In größeren Tiefen bis etwa 80 m fand *Göltenboth (1997)* durch die Bestimmung der FCKW- und  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen im Muschelkalk effektive Diffusionskoeffizienten von  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-11),  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-12),  $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-113) und  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $\text{SF}_6$ ). *Cook und Solomon (1995)* zeigten, dass bei Mächtigkeiten der ungesättigten Bodenzone bis 10 m die Verzögerung des Eintragssignals durch den diffusiven Transport durch die ungesättigte Bodenzone vernachlässigt werden kann.

Die unterschiedlichen Transportprozesse durch die ungesättigte Bodenzone führen zu unterschiedlichen Verweilzeiten im System ungesättigte Bodenzone + Aquifer. Sie müssen daher bei einer Datierung mit berücksichtigt werden. *Grabczak et al. (1982)* sowie *Oster et al. (1996a)* nahmen zur Berechnung der Verzögerung aufgrund des advektiven Transports in der ungesättigten Bodenzone eine konstante Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone an. Dies führt einfach zu einer Verschiebung des Eintragssignals. *Zoellmann (1995)* hat gezeigt, dass gerade eine unterschiedliche Verzögerung an verschiedenen Punkten des Untersuchungsgebietes einen großen Einfluss auf das Datierungsergebnis haben kann. Die vereinfachende Annahme einer konstanten Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone ist damit nur in Ausnahmefällen gerechtfertigt.

Eine besondere Folge dieses Effektes ergibt sich für eine Datierung mit der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode. Tritiogenes  $^3\text{He}$  wird bereits während des Transportes von  $^3\text{H}$  durch die ungesättigte Bodenzone produziert und bei nicht zu großen Mächtigkeiten der ungesättigten Bodenzone durch den diffusiven Transport aus der ungesättigten Bodenzone schnell entfernt. Obwohl  $^3\text{He}$  durch die ungesättigte Bodenzone diffusiv transportiert wird, muss daher doch der advective Transport von  $^3\text{H}$  durch die ungesättigte Bodenzone berücksichtigt werden. Eine numerische Simulation von gemessenen  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Konzentrationen in einem Aquifer mit langen Verweilzeiten von  $^3\text{H}$  in der ungesättigten Bodenzone wird derzeit durchgeführt (Wodny (1999)).

## 1.7 Luftüberschuss im Grundwasser

Im Grundwasser finden sich häufig Luftkonzentrationen, die über dem Lösungsgleichgewicht liegen (Mazor (1972), Herzberg und Mazor (1979), Heaton und Vogel (1981), Rudolph et al. (1983), Andrews et al. (1988), Stute (1989)). Dieser Effekt wird als Luftüberschuss bezeichnet. In zahlreichen Arbeiten in unterschiedlichen Gebieten wurden Luftüberschüsse zwischen 0 und  $370 \cdot 10^{-4}$  NmL Luft/gH<sub>2</sub>O gemessen (eine Übersicht gibt Osenbrück (1991), vergleiche auch Gröning (1994)). Die gemessenen Luftüberschüsse können durch eine Kontamination bei der Probenahme nicht erklärt werden, da in dem Luftüberschuss kein Sauerstoff nachgewiesen werden konnte. Zum Bildungsmechanismus von Luftüberschuss im Grundwasser wurden bereits mehrere Thesen diskutiert und experimentell überprüft (Tegen (1988), Gröning (1989), Osenbrück (1991)). Demnach ist der Luftüberschuss im Wesentlichen eine Folge von Grundwasserspiegelschwankungen (Heaton und Vogel (1981)), durch die Luft in abgeschlossenen Poren unter hydrostatischen Druck gerät und dadurch im Wasser aufgelöst wird. Die abgeschlossenen Poren kommen dabei durch Wasser, welches durch Kapillarkräfte in Porenhälsen gehalten wird, zustande (Osenbrück (1991)). Die Luftblasen werden dabei komplett aufgelöst (Stute (1989)). Da die gasförmigen Tracer Komponenten der eingeschlossenen Luft sind, wird der Luftüberschuss zu einer erhöhten Konzentration dieser Tracer im Grundwasser führen. Daher müssen die gemessenen Konzentrationen der gasförmigen Tracer auf den Luftüberschuss korrigiert werden. Eine Ausnahme bildet  $^{85}\text{Kr}$ , da  $^{85}\text{Kr}$ -Konzentrationen auf den Gesamtgehalt von Krypton in der Probe bezogen werden (Cook und Solomon (1997), vergleiche Abschnitt 1.3.2). Da  $^3\text{H}$  als Teil des Wassermoleküls in den Aquifer eingetragen wird, wird seine Konzentration im Wasser durch den Luftüberschuss nicht beeinflusst.

Um den Luftüberschuss zu quantifizieren, wurden die Neonisotope  $^{20}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$  benutzt, da zum einen die atmosphärische Ne-Konzentration konstant über der Zeit und die Atmosphäre die einzige bekannte Quelle für Neon in flachem Grundwasser ist und zum anderen die Löslichkeit sehr gering und nur wenig temperaturabhängig ist (Gröning (1989)). Die Gleichgewichtskonzentration von  $^{20}\text{Ne}$  in einer Grundwasserprobe kann durch die Löslichkeit, die konstante atmosphärische Konzentration und durch die Grundwassertemperatur berechnet werden (Abschnitt 1.3.3). Der Luftüberschuss kann dann aus der Differenz zwischen der berechneten Gleichgewichtskonzentration und den gemessenen  $^{20}\text{Ne}$ -Konzentrationen bestimmt werden.

Für einen chemisch inerten gasförmigen Tracer ist die Konzentration im Grundwasser durch

$$C_W = \alpha C_L + \Delta C_L = (\alpha + \Delta) C_L \quad (10)$$

gegeben, mit  $\alpha = \alpha(T)$  als Löslichkeit des Tracers,  $T$  als Neubildungstemperatur,  $\Delta$  als Luftüberschuss relativ zur Gleichgewichtskonzentration in Grundwasser und  $C_L$  = atmosphärische Konzentration des Tracers. Die Gleichung zeigt, dass die Konzentration des Gases im Grundwasser gegenüber der Gleichgewichtskonzentration um den Faktor  $(1 + \Delta/\alpha)$  erhöht ist. Der relative Luftüberschuss ist damit abhängig von der Löslichkeit des Gases. Je kleiner die Löslichkeit des Gases desto größer der relative Luftüberschuss.

Während die  $^{20}\text{Ne}$  Konzentrationen in Luft zeitlich konstant sind, zeigen die Luftkonzentrationen von FCKW und  $\text{SF}_6$  einen starken Anstieg über die letzten Jahrzehnte (Abbildung 3). Da der Luftüberschuss im Grundwasser vermutlich durch den schwankenden Grundwasserspiegel entsteht, wird er über einen längeren Zeitraum eingetragen. Entsprechend werden die Konzentrationen der Spurengase im Luftüberschuss einer Wasserprobe eine Mischung der Luftkonzentrationen der Spurengase aus dem gesamten Eintragszeitraum darstellen. Um die Konzentration des Tracer im Luftüberschuss zu bestimmen, müsste damit die sogenannte Transferfunktion  $f(\tau)$  bekannt sein, mit  $f(\tau)d\tau$  = Anteil des Wassers in einer Grundwasserprobe mit einem Alter zwischen  $\tau$  und  $\tau + d\tau$ . Auf der anderen Seite soll diese im Allgemeinen durch die Tracermessungen im Grundwasser erst bestimmt werden. Aus diesem Dilemma kann man sich mit folgendem iterativen Prozess befreien, welcher in *Bauer (1997)* durchgeführt wurde. Die gemessene Tracerkonzentration in der Wasserprobe  $c_0$  wird durch den gemessenen Luftüberschuss  $\Delta$  und einer Luftüberschusskonzentration des Spurengases  $c_{L1}$ , welche zu einer willkürlich gewählten Transferfunktion gehört, korrigiert. Die korrigierte Tracerkonzentration in der Wasserprobe  $c_1$  wird dann benutzt, um die entsprechende Transferfunktion zu ermitteln (vergleiche Abschnitt 1.8). Basierend auf dieser neuen Transferfunktion wird eine neue Luftüberschusskonzentration  $c_{L2}$  berechnet. Korrigieren von  $c_0$  mit  $\Delta c_{L2}$  ergibt eine neue korrigierte Konzentration  $c_2$  des Tracers in der Wasserprobe. Dieser iterative Korrekturprozess wird wiederholt bis die Differenz zwischen den nachfolgend korrigierten Konzentrationen  $c_{n-1}$  und  $c_n$  kleiner ist als eine vorgegebene Schranke. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 3.2 angewendet.

## 1.8 Auswertung und Datierung

Zur Auswertung von Datierungstracermessungen in flachen Grundwässern bieten sich zunächst numerische Simulationen von Strömung und Transport im Aquifer an. Diese liefern neben einer Datierung des Grundwassers Strom- und Bahnlinien im Aquifer. Ist man nur an einer Datierung interessiert, bieten sich als grober Anhalt Boxmodelle oder für statistische Aussagen über die Transferfunktion das in dieser Arbeit entwickelte Konzept der minimalen beziehungsweise der wahrscheinlichsten mittleren Verweilzeit an.

### 1.8.1 Numerische Modelle

Eine Möglichkeit der Auswertung von Datierungstracerdaten ist die numerische Simulation des Aquifers. Dadurch werden nicht nur Altersaussagen, sondern noch weitere Informationen erhalten, etwa Einzugsgebiete von Brunnen. Zur numerischen Simulation werden die Strömungsgleichung (2) und die Transportgleichung (4) numerisch gelöst. Entsprechend gliedert sich die numerische Simulation in die Strömungsmodellierung und die Transportmodellierung. Die Grundlagen der numerischen Simulation von Strömung und Transport fanden bereits in mehreren Arbeiten eine ausführliche Darstellung (*Kinzelbach (1986)*, *Bear und Verruijt (1987)*, *Kinzelbach (1992)*, *Kinzelbach und Rausch (1995)*). Im Folgenden werden daher nur die für das Verständnis der folgenden Kapitel notwendigen Grundlagen zusammen gestellt.

#### 1.8.1.1 Strömungsmodelle

Zur Simulation der Strömung im Aquifer wird die Strömungsgleichung diskretisiert. Verschiedene Verfahren sind dazu möglich. In dieser Arbeit wurde mit dem Programm MODFLOW vom Geological Survey of the United States (*McDonald und Harbaugh (1988)*) gearbeitet, welches die Methode der Finiten Differenzen verwendet. Dabei wird der Raum in ein prismatisches Gitter zerlegt und nur noch die Gitterpunkte betrachtet. Ähnlich wird die Zeitachse diskretisiert. Die Parameter und Funktionen der Strömungsgleichung sind dann nur noch an den diskreten Punkten des Gitters definiert und alle Ableitungen in der Strömungsgleichung reduzieren sich zu Differenzengleichungen.

Zu unterscheiden sind explizite und implizite Lösungsverfahren. Beim expliziten Lösungsverfahren werden für die räumlichen Differenzen die bekannten Piezometerhöhen des alten Zeitschritts verwendet. Bei diesem Verfahren werden jedoch die Lösungen schnell instabil. Beim impliziten Verfahren werden für die räumlichen Differenzen die unbekannten Piezometerhöhen des neuen Zeitschritts verwendet. Die Lösung der partiellen Differentialgleichung wird damit zu einem Problem der Lösung eines N-dimensionalen Gleichungssystems mit N Unbekannten ( $N = \text{Anzahl der Zellen}$ ). Dieses Gleichungssystem wird mit einem iterativen Gleichungslöser gelöst. Zur Lösung der Strömungsgleichung sind die Parameter Leitfähigkeit, Speicherkoeffizient und Randwerte anzugeben (vergleiche Abschnitt 1.2). Auf diese Weise werden in einem numerischen Modell eine Fülle von Informationen miteinander verknüpft.

#### 1.8.1.2 Transportmodelle

Auch für die numerische Lösung der Transportgleichung (4) gibt es verschiedene Verfahren. In dieser Arbeit wurde das Programm MT3D vom Geological Survey of the United States verwendet (*Zheng (1990)*). In MT3D sind die Methode der Finiten Differenzen und das Charakteristikenverfahren implementiert. Die Methode der Finiten Differenzen ist bereits in Abschnitt 1.8.1.1 angedeutet worden. Bei einer instationären

Strömung ist aber, wie im Abschnitt 1.2 dargelegt wurde, die für die Konzentration formulierte Transportgleichung nicht mehr gültig, da sie von einem konstanten Wasservolumen pro Einheitsvolumen ausgeht. Dass die Methode der Finiten Differenzen im Fall einer instationären Strömung numerisch Tracermasse im Aquifer erzeugt, kann leicht gesehen werden, wenn man den Fall einer konstanten Eintragsfunktion bei instationärer Strömung durchrechnet. In diesem Fall müssten auch alle an den Messstellen beobachteten Konzentrationen konstant sein. Tatsächlich berechnet das Modell jedoch eine zeitabhängige Konzentration an den Messstellen, wenn mit der Methode der Finiten Differenzen gearbeitet wird.

In diesem Fall kann auf das Charakteristikenverfahren (*Konikow und Bredehoft (1978)*) ausgewichen werden. Bei diesem Verfahren wird der konvektive Teil der Transportgleichung durch die Bewegung von Teilchen berechnet. Jedem Teilchen wird dabei eine Konzentration zugewiesen. Haben die Tracerteilchen die Position im neuen Zeitschritt erreicht, wird ihre Konzentrationsänderung aufgrund von Diffusion/Dispersion, Reaktion, Verdünnung und Quellen/Senken berechnet, meist durch ein Finite-Differenzen-Verfahren. Durch dieses Vorgehen wird der hyperbolische vom parabolischen Teil der Transportgleichung abgetrennt.

Bei der expliziten numerischen Lösung der Transportgleichung sind das Courant-Kriterium, das Neumann-Kriterium und das Brunnen-Kriterium einzuhalten. Bei advektiv dominierten Strömungen ist das Brunnen-Kriterium das schärfste Kriterium. Es fordert

$$\left| \frac{\Delta t u_x}{\Delta x} \right| \leq \frac{1}{6}. \quad (11)$$

Das Brunnen-Kriterium besagt, dass pro Zeitschritt nicht mehr Masse aus der Zelle entnommen werden darf als darin vorhanden ist. Dies wird durch entsprechende Wahl des Zeitschrittes  $\Delta t$  erreicht.

### 1.8.2 Boxmodelle

Bei einer Datierung von Grundwasser ist die Kenntnis der Transferfunktion  $f(\tau)$  gefordert.  $f(\tau)d\tau$  gibt den relativen Anteil des Wassers in einer Probe mit einem Alter zwischen  $\tau$  und  $\tau + d\tau$  an. Die Transferfunktion muss die zwei Gleichungen

$$c_{out}(t) = \int_0^\infty c_{ein}(t-\tau)f(\tau)d\tau \quad (12)$$

$$1 = \int_0^\infty f(\tau)d\tau \quad (13)$$

$$\text{mit } f(\tau) \geq 0, 0 \leq \tau < \infty$$

erfüllen, mit  $c_{out}(t)$  als der zum Zeitpunkt  $t$  gemessenen Konzentration des Datierungstracers und  $c_{ein}(t-\tau)$  als der Konzentration des Tracers in der Grundwasserneubildung zum Zeitpunkt  $t - \tau$ . Die mittlere Verweilzeit ergibt sich dann zu

$$\bar{\tau} = \int_0^\infty f(\tau)\tau d\tau. \quad (14)$$

Bei einer zeitlichen Diskretisierung des Eintragszeitraums in  $N$  Intervalle, wie sie in der



Praxis meist vorliegt, lauten die Gleichungen

$$c_{out} = f_1 c_{ein,1} + f_2 c_{ein,2} + \dots + f_N c_{ein,N} \quad (15)$$

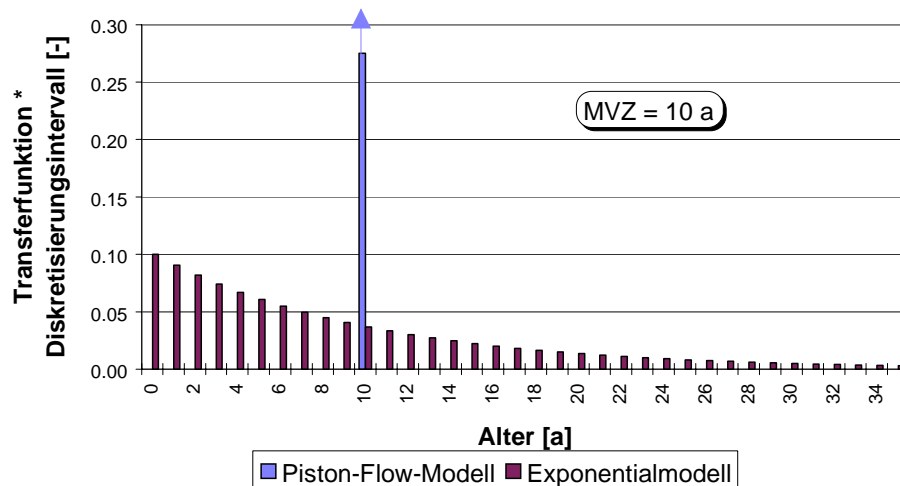
$$1 = f_1 + f_2 + \dots + f_N \quad (16)$$

mit  $f_i \geq 0$  für  $1 \leq i \leq N$

und

$$\bar{T} = f_1 T_1 + f_2 T_2 + \dots + f_N T_N \quad (17)$$

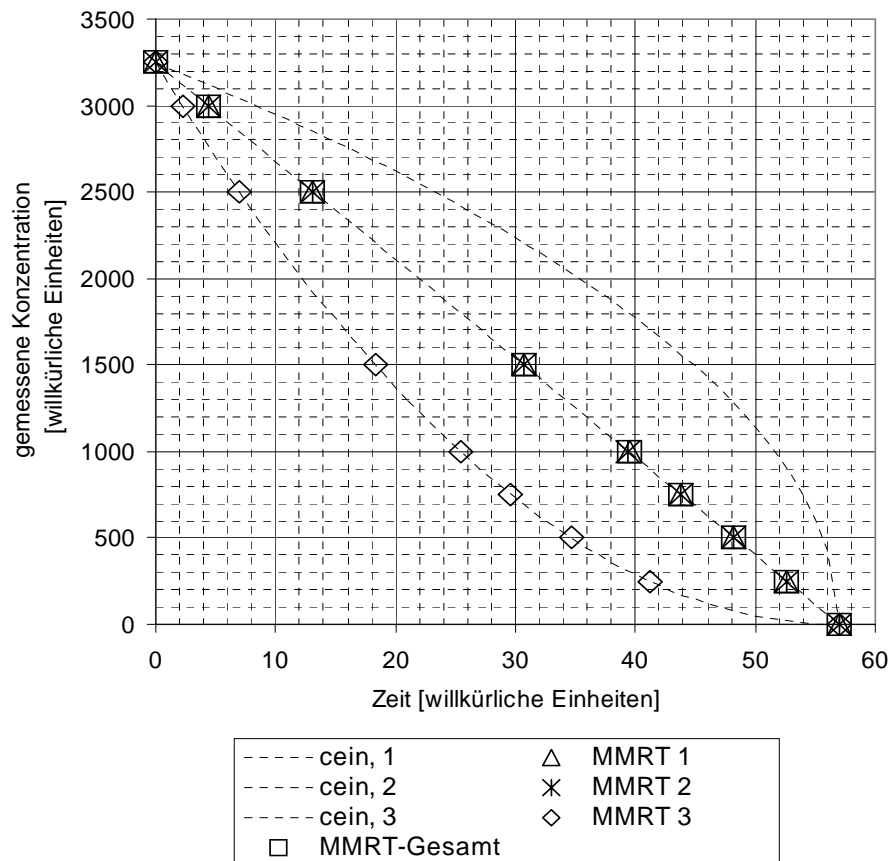
Durch das oben angegebene Gleichungssystem ist die Transferfunktion hochgradig unterbestimmt. Boxmodelle sind Modelle von Strömung und Transport im Aquifer, deren Modellannahmen und Randbedingungen so einfach gewählt sind, dass die korrespondierenden Differentialgleichungen analytisch gelöst werden können und daher ein analytischer Ausdruck für die Transferfunktion existiert. Die heute gängigsten der weit verbreiteten Boxmodelle sind das Piston-Flow-Modell, das Exponentialmodell (*Kaufman und Libby (1954)*) und das Dispersionsmodell (*Maloszewski und Zuber (1982)*). Daneben ist eine Verkettung von Boxmodellen möglich (*Richter (1992)*). Ein verallgemeinerter Boxmodellansatz findet sich in *Amin und Campana (1996)*. Transferfunktionen von Piston-Flow-Modell und Exponentialmodell sind in Abbildung 6 dargestellt. Dem Piston-Flow-Modell liegt die Vorstellung zugrunde, dass auf dem Weg des Grundwassers von der Neubildung zur Probenahme keine Vermischung stattfindet. Dieses Modell wird in Abschnitt 3.1 angewendet. Dem Exponentialmodell können verschiedene Vorstellungen der Strömung im Aquifer zugrunde gelegt werden. Eine Möglichkeit ist ein Aquifer halbumendlicher Ausdehnung mit räumlich und zeitlich konstanter Grundwasserneubildung und konstanter Mächtigkeit (*Vogel (1967)*).



**Abbildung 6:** Transferfunktion für Piston-Flow-Modell und Exponentialmodell für eine zeitliche Diskretisierung mit Intervallen von 1 a. Den beiden Kurven sind mittlere Verweilzeiten von 10 a zugrunde gelegt. Zur Übersichtlichkeit ist die Transferfunktion des Piston-Flow-Modell nicht vollständig gezeigt. In Wirklichkeit reicht die Kurve bis  $f(\tau)\Delta\tau = 1$ .

Die Vorteile der Boxmodelle liegen in ihrer Einfachheit und damit verbunden in ihrem geringen Aufwand. Nicht zu unterschätzen ist auch der didaktische Wert der

Boxmodelle. Allerdings muss man sich der groben Näherung der Boxmodelle bewusst sein, wodurch die erhaltenen Altersaussagen nur als Anhaltswerte angesehen werden dürfen. Dies wird insbesondere deutlich bei der Multitracermethode, wenn aus verschiedenen Tracern Altersaussagen mittels der Boxmodelle gewonnen werden. Im Allgemeinen unterscheiden sich die aus den verschiedenen Tracer ermittelten mittleren Verweilzeiten, obwohl alle Tracer idealerweise das gleiche Alter ergeben sollten.



**Abbildung 7:** Bestimmung der minimalen mittleren Verweilzeit für drei hypothetische Transferfunktionen: (1) Parabelfunktion, (2) lineare Funktion und (3) Wurzelfunktion. Für die Transferfunktionen stellt die Abszisse das Wasseralter und die Ordinate die Eintragskonzentration dar. In der gleichen Graphik sind die ermittelten minimalen mittleren Verweilzeiten (MMRT) aufgetragen. Für diese Punkte stellt die Abszisse die ermittelte minimale mittlere Verweilzeit und die Ordinate die zum Probenahmezeitpunkt gemessene Konzentration dar. In beiden Fällen entspricht der Nullpunkt der Zeitachse dem Zeitpunkt der Probenahme.

Zoellmann (1995) untersuchte numerisch anhand eines hypothetischen Testaquifers die Auswirkungen auf eine Boxmodelldatierung, wenn der Aquifer von dem verwendeten Boxmodell abweicht. Danach haben die größten Auswirkungen eine vernachlässigte Zeitabhängigkeit der Grundwasserneubildungsrate beziehungsweise

eine Überdeckung des Aquifers für Tracer, die die ungesättigte Bodenzone advektiv überwinden (vergleiche Abschnitt 1.6). Die Differenz aus den mit dem Boxmodell bestimmten mittleren Verweilzeiten zu den tatsächlichen mittleren Verweilzeiten ist dabei für die verschiedenen Tracer unterschiedlich. Aufgrund des Verlaufs der Eintragsfunktion ist  $^3\text{H}$  wesentlich anfälliger für eine Vernachlässigung der zeitlichen Variabilität der Grundwasserneubildungsrate als die Tracer mit näherungsweise exponentiell ansteigender Eintragsfunktion (Zoellmann (1995)).

### 1.8.3 Minimale mittlere Verweilzeit

Eine Methode, die ähnlich einfach wie die Boxmodelldatierung ist und trotzdem zu relativ sicheren Datierungsaussagen gelangt, soll im Folgenden vorgestellt werden. Bei dieser Methode wird nicht mehr nach der mittleren Verweilzeit des Wasser in einer Grundwasserprobe gefragt, sondern nach der minimalen mittleren Verweilzeit, die einer Grundwasserprobe aufgrund der gemessenen Tracerkonzentration zugeordnet werden kann. Dies wird durch eine Minimierung der Gleichung (14) unter Beachtung der beiden Nebenbedingungen (15) und (16) erreicht. Mathematisch stellt damit diese Aufgabe ein Problem der linearen Optimierung dar, (zum Beispiel Schwarz (1993)) für die verschiedene numerische Hilfsmittel bereits in Standardsoftware implementiert sind (zum Beispiel Excel für Windows, Version 5.0 oder höher).

Drei hypothetische Beispiele zeigt Abbildung 7. Es sind die berechneten minimalen mittleren Verweilzeiten für drei hypothetische Eintragsfunktionen in Abhängigkeit von der gemessenen Konzentration gezeigt. Bei den Eintragsfunktionen handelt es sich um eine Parabelfunktion, eine lineare Funktion und eine Wurzelfunktion. Zur Vergleichbarkeit haben alle drei Funktionen die gleiche Maximalkonzentration und den gleichen Eintragszeitraum.

Die ermittelten minimalen mittleren Verweilzeiten liegen für die Parabelfunktion und die lineare Funktion exakt auf der jeweiligen Eintragsfunktion. Das bedeutet, dass für diese Funktionen die Datierung mit einem Piston-Flow-Modell gerade der Bestimmung der minimalen mittleren Verweilzeit entspricht. Für die Wurzel-Eintragsfunktion sind die ermittelten minimalen mittleren Verweilzeiten kleiner als die entsprechenden Eintragsjahre.

Werden für mehrere Tracer die minimalen mittleren Verweilzeiten für einen bestimmten Probenahmezeitpunkt bestimmt, so werden diese sich im Allgemeinen unterscheiden. Jede minimale mittlere Verweilzeit gibt eine untere Grenze für die tatsächliche mittlere Verweilzeit in der Wasserprobe an. Insgesamt kann damit das Maximum der ermittelten minimalen mittleren Verweilzeiten als die minimale mittlere Verweilzeit gelten, die alle gemessenen Tracer berücksichtigt. Auf diese Weise kann das Konzept der minimalen mittleren Verweilzeit die Information aus verschiedenen Datierungstracern konstruktiv miteinander verbinden. In Abbildung 7 sind diese für die drei hypothetischen Eintragsfunktion mit „MMRT-Gesamt“ bezeichnet. Sie liegen in diesem Fall auf der Kurve, die die lineare Eintragsfunktion beschreibt.

#### 1.8.4 Wahrscheinlichste mittlere Verweilzeit

Eine zweite alternative Methode zur Boxmodelltdatierung ist das Konzept der wahrscheinlichsten mittleren Verweilzeit. Diese Methode befindet sich allerdings noch im Entwicklungsstadium, so dass hier nur die Idee in ihren Grundzügen skizziert werden soll.

Bei zahlreichen Boxmodelltdatierungen innerhalb der hier beschriebenen Arbeiten wurde immer wieder die Erfahrung gemacht, dass die ermittelte mittlere Verweilzeit nahezu unabhängig vom gewählten Boxmodell war. Es ergab sich damit die Vermutung, dass die berechnete mittlere Verweilzeit nicht sehr stark von der gewählten Transferfunktion abhängig ist, so lange diese nur das Gleichungssystem (12) erfüllt.

Für eine lineare Eintragsfunktion  $c_{ein} = \beta + \alpha\tau$ , für  $0 \leq \tau \leq \tau_0$ , 0 sonst, ergibt sich dieser Befund sogar identisch, wenn kein Wasser mit einem Alter  $> \tau_0$  in der Probe ist. Berechnet man nämlich nach den Gleichungen (12) und (13) die gemessene Konzentration für diese Eintragsfunktion, so ergibt sich unabhängig von der gewählten Transferfunktion

$$c_{out} = \int_0^{\tau_0} (\alpha + \beta\tau) f(\tau) d\tau = \int_0^{\tau_0} \alpha f(\tau) d\tau + \int_0^{\tau_0} \beta\tau f(\tau) d\tau = \alpha + \beta\bar{\tau}. \quad (18)$$

Das bedeutet, dass die mittlere Verweilzeit unabhängig von der Transferfunktion eine eindeutige Funktion der gemessenen Konzentration ist. Setzt man für die Eintragsfunktion eine Potenzreihe höherer Ordnung an, so ist die mittlere Verweilzeit durch

$$\bar{\tau} = \frac{c_{out} - \alpha - \sum_{j=3}^K \gamma_j \int_0^{\infty} f(\tau) \tau^j d\tau}{\beta} \quad (19)$$

mit  $K$  = Dimension des die Eintragsfunktion beschreibenden Polynoms und  $\gamma_i$  die Koeffizienten des Polynoms. Der dritte Summand im Zähler stellt die höheren Momente der Verweilzeit dar.

Zur Überprüfung der oben genannten Vermutung soll die Frage gestellt werden: wie groß ist für eine willkürlich gewählte Transferfunktion die Wahrscheinlichkeit, dass eine berechnete mittlere Verweilzeit im Intervall zwischen  $\bar{\tau}$  und  $\bar{\tau} + \Delta\bar{\tau}$  liegt. Nach den obigen Erfahrungen ergibt sich die Erwartung, dass die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte mittlere Verweilzeit ein ausgeprägtes Maximum aufweist. Zur Behandlung dieser Fragen gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

Einen analytischen Zugang zur in Rede stehenden Aufgabe bietet folgende Möglichkeit: die Bedingung  $f_j \geq 0$  für alle  $j$  ist automatisch erfüllt, wenn  $f_j = g_j^2$  gesetzt wird. Das Gleichungssystem (15) - (17) lautet dann (wenn noch durch  $c_{out}$  und die mittlere Verweilzeit geteilt wird):

$$1 = \frac{g_1^2}{\frac{c_{out}}{c_{ein, 1}}} + \frac{g_2^2}{\frac{c_{out}}{c_{ein, 2}}} + \dots + \frac{g_N^2}{\frac{c_{out}}{c_{ein, N}}}. \quad (20)$$

$$1 = g_1^2 + g_2^2 + \dots + g_N^2 \quad (21)$$

$$1 = \frac{g_1^2}{\frac{\bar{\tau}}{1}} + \frac{g_2^2}{\frac{\bar{\tau}}{2}} + \dots + \frac{g_N^2}{\frac{\bar{\tau}}{N}}. \quad (22)$$

Die zweite Gleichung dieses Gleichungssystems stellt die Oberfläche einer N-dimensionalen Kugel mit dem Radius 1 dar, die beiden anderen Oberflächen von N-dimensionalen Ellipsoiden. Die gleichzeitige Erfüllung der drei Gleichungen läuft auf die Bestimmung des N-2-dimensionalen Schnittellipsoids im N-dimensionalen Raum heraus. Die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte mittlere Verweilzeit ergibt sich dann durch die Bestimmung der Oberfläche des N-2-dimensionalen Schnittellipsoids in Abhängigkeit der Parameter mittlere Verweilzeit,  $c_{out}$ , und  $c_{ein, i}$ ,  $1 \leq i \leq N$ . Die Lösung dieser Aufgabe muss jedoch späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Eine pragmatischere Herangehensweise an die beschriebene Aufgabe ist die Transferfunktion wie für das Gleichungssystem (15) zu diskretisieren, und für jede mögliche Kombination der  $f_j$ , die die ersten zwei Gleichungen erfüllen, die mittlere Verweilzeit zu berechnen. Auf diese Weise erhält man eine Häufigkeitsverteilung für die mittlere Verweilzeit aus der direkt die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte mittlere Verweilzeit abzuleiten ist.

Dieses Verfahren birgt jedoch relativ hohe numerische Anforderungen: typischerweise besteht die Eintragsfunktion und damit die Transferfunktion aus etwa 40 Komponenten. Zur Durchführung mittels eines Computers werden etwa alle  $f_j$  auf Null gesetzt und die Gültigkeit der beiden Gleichungen in (15) überprüft. Sind diese erfüllt, wird die mittlere Verweilzeit berechnet und einem Intervall  $(\bar{\tau}, \bar{\tau} + \Delta\tau)$  zugeordnet. Danach wird  $f_1$  um  $\Delta f_1$  erhöht und die Berechnung erneut durchgeführt. Eine vernünftige Durchführung sollte mindestens ein Verhältnis von  $\Delta f_j / f_j = 0,1$  erlauben. Auf diese Weise ergeben sich  $10^{40}$  Kombinationsmöglichkeiten. Die Berechnung aller dieser Möglichkeiten überfordert die zur Verfügung stehenden Workstations und PC. Allerdings können bei monoton ansteigenden Eintragsfunktionen Abbruchkriterien eingeführt werden, da bei diesen eine Zumischung von jüngerem Wasser immer zu einer Erhöhung der berechneten Konzentration führt. Für eine monotone Eintragsfunktion kann damit bei nicht zu großen Messwerten der Datierungstracer das wahrscheinlichste Alter errechnet werden. Liegen Messwerte mehrerer Datierungstracer mit gleichen Transportmechanismen vor, so können auch bei dieser Methode die Informationen aus den einzelnen Tracern konstruktiv kombiniert werden. Da jeder Tracer eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die mittlere Verweilzeit liefert, kann die Gesamtwahrscheinlichkeitsverteilung durch Multiplizieren der Einzelwahrscheinlichkeitsverteilungen berechnet werden.

## 2 Entwicklung der Doppelpumpentechnik

Grundwassermessstellen (vergleiche Abbildung 10 auf Seite 45) mit langen Filterstrecken sind verbreitete Hilfsmittel zur Bestimmung von Konzentrationen im Grundwasser. Allerdings können sie im Allgemeinen nur flussgewichtete Mittel über die Filterstrecke liefern. In vielen Problemen der Hydrogeologie, etwa bei der Beurteilung von Schadensfällen, kommt es jedoch darauf an, vertikale Konzentrationsprofile zu kennen.

Zur Bestimmung von vertikalen Konzentrationsprofilen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Eine Zusammenfassung findet sich in *Lerner und Teutsch (1995)*. Zwei prinzipiell verschiedene Wege können danach beschriftet werden. Zum einen können mehrere individuelle Probenahmestellen mit extrem kurzer Filterstrecke in unmittelbarer Nähe abgeteuft werden (Multilevelbrunnen, siehe zum Beispiel *Pickens et al. (1978)*, *Barvenik und Cadwgan (1983)*, einen solchen Brunnen zeigt Abbildung 16 auf Seite 54), beziehungsweise sukzessive abgeteuft werden (Rammkernsondierungen, siehe etwa *Puls und Paul (1997)*). Solche Spezialmessstellen erlauben eine genaue Zuordnung der beprobten Tiefe und sind einfach in der Handhabung. Ihr Nachteil liegt in ihrer Inflexibilität und im hohen Aufwand bei der Herstellung.

Zum anderen können vollverfilterte Messstellen dazu benutzt werden, vertikale Konzentrationsprofile zu bestimmen. In der Regel ist dazu spezielles Zusatzgerät nötig. Folgende Systeme finden Verwendung:

Schöpfsysteme (zum Beispiel *Puls und Paul (1997)*), bei denen mit einem Schöpfer aus dem offenen Bohrloch in der gewünschten Teufe eine Probe geschöpft wird. Eine Variation dieser Technik ist die Probe mit einer Pumpe sehr kleiner Pumprate direkt aus der gewünschten Teufe zu nehmen. Bei diesem Verfahren ist zu beachten, dass durch Strömungen im Bohrloch vor der Probenahme und durch die bei der Probenahme verursachte Strömung im Bohrloch das Messergebnis nur sehr eingeschränkt auf die Verhältnisse im Aquifer übertragbar ist. *Puls und Paul (1997)* zeigten, dass mit diesen Systemen ein vorhandener Konzentrationsgradient im Aquifer nicht nachgewiesen werden konnte;

Packersysteme (zum Beispiel *Andersen (1979)*, *Price und Williams (1993)*), bei denen durch Einsatz von aufblasbaren Gummimanschetten (Packern) das Bohrloch unterteilt und die einzelnen Abschnitte mit Rohren durch die Manschetten der Probenahme zugänglich gemacht werden. Bei dem Einsatz von Packern besteht allerdings immer die Gefahr eines Kurzschlusses über den Filterkies (*Kaleris et al. (1995)*);

baffle (= Ablenk)-Systeme, bei denen durch Einsatz eines durchbohrten Packers aus dem Strom einer Hauptpumpe ein horizontaler Fluss absepariert wird, der dann mit Hilfe einer Probenahmepumpe mit kleiner Pumprate beprobt werden kann (*Nilsson et al. (1995a)*, *Nilsson et al. (1995b)*). Bei diesem System muss die Zustromverteilung bekannt sein, da bei Unkenntnis der

Zustromverteilung die Gefahr der Überdimensionierung der Pumprate besteht und damit möglicherweise Wasser aus dem Strom der Hauptpumpe gefördert wird. Auch hier ist ein Kurzschluss über den Filterkies möglich (*Kaleris et al. (1995)*);

multi-port sock samplers (*Andersen (1982), Teutsch und Ptak (1989), Kaplan et al. (1991), Schirmer et al. (1995)*), die durch den Einsatz von großvolumigen Packern (socks) mit mehreren Öffnungen zur Filterstrecke des Bohrlochs (ports) arbeiten. Auch bei dem Einsatz dieser Systeme muss die Zustromverteilung bekannt sein, da sonst das Einzugsgebiet der einzelnen socks nicht abschätzbar ist und unterschiedlich groß sein kann. Als zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich, dass nicht garantiert werden kann, dass kein vertikaler Fluss im Filterkies auftritt. Dadurch kann das Einzugsgebiet gegenüber dem sock vertikal verschoben sein (*Kaleris et al. (1995)*);

DMLS sampler, (*Puls und Paul (1997)*), bei denen eine Kette von diskreten semipermeablen Membranen in das Bohrloch eingebracht werden, die den zu untersuchenden Stoff durch Osmose aufnehmen;

separation pumping technique (*Andersen (1990), Nilsson und Jakobsen (1990), Nilsson et al. (1995a)*), bei der durch simultane Bepumpung an den Extrempunkten der Verfilterung eine Wasserscheide zwischen den Pumpen erzeugt wird, aus deren horizontalen Anströmung mit einer dritten Pumpe Proben entnommen werden. Hierbei ist der horizontale Zustrom in unmittelbarer Nähe des Bohrlochs garantiert, was durch theoretische sowie Labor- und Feldmessungen bestätigt wird (*Kaleris et al. (1995), Nilsson et al. (1995a), Nilsson et al. (1995b)*).

Die Doppelpumpentechnik (Dual Pumping Technique; DPT, *Rapp et al. (1998)*), die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, ist eine weitere Methode zur Bestimmung von vertikalen Konzentrationsprofilen in vollverfilterten Grundwassermessstellen. Das Prinzip ist ähnlich dem der separation pumping technique. Bei beiden Methoden wird durch gleichzeitiges Pumpen an den beiden Extremstellen der Verfilterung eine horizontale Wasserscheide im Bohrloch erzeugt. Packer oder andere zusätzliche Einbauten im Bohrloch werden nicht benötigt. An der Wasserscheide ist die vertikale Geschwindigkeit des Wassers im Bohrloch Null. Die Lage der Wasserscheide hängt für ein bestimmtes Bohrloch von dem Verhältnis der Pumpraten der beiden Pumpen ab. Diese Technik der Wasserscheidenerzeugung durch simultanes Bepumpen mit zwei Pumpen ist auch die Basis der sogenannten scavenge pumping technique (*Babushkin et al. (1960), Tate und Robertson (1971)*), mit der bei geschichtet kontaminiertem Grundwasser kontaminiertes von qualitativ hochwertigem Wasser getrennt wird, um letzteres trotz der Kontamination im Aquifer nutzen zu können.

Für die separation pumping technique werden in der Literatur zwei verschiedene Techniken zur Gewinnung des gesuchten vertikalen Konzentrationsprofil verwendet. In *Nilsson et al. (1995a)* wird eine dritte Pumpe mit geringer Pumprate benutzt, um Wasserproben direkt in Höhe der Wasserscheide zu nehmen. Durch die Variation des Pumpratenverhältnisses der oberen und unteren Pumpe kann die Höhe der

Wasserscheide im Bohrloch variiert werden und für jede Höhe der Wasserscheide Proben entnommen werden. Das Vertikalprofil kann damit in gewünschter Auflösung direkt gemessen werden.

*Nilsson und Jakobsen (1990)* beschreiben eine weitere Methode, um vertikale Konzentrationsprofile mit Hilfe der separation pumping technique zu gewinnen. Bei dieser Variation wird das vertikale Konzentrationsprofil nicht direkt gemessen, sondern aus den gemessenen Konzentrationen und Flüssen von Probenahmen an den beiden großen Pumpen mit Hilfe eines algebraischen Algorithmus berechnet. Dieser Algorithmus ist ähnlich dem Algorithmus, der von *Tellam (1992)* zur Bestimmung von Konzentrationsprofilen aus Leitfähigkeitslogs benutzt wird. Das Problem bei dieser Art Berechnungen ist, dass unter Umständen fälschlicherweise große unphysikalische Konzentrationsfluktuationen berechnet werden, die in der Natur nicht vorliegen. Daher wird diese Variation der separation pumping technique heute nicht mehr angewendet (*Bertel Nilsson, persönliche Mitteilung*).

Bei der DPT werden ebenfalls an den zwei großen Pumpen Proben genommen und aus den gemessenen Konzentrationen in Abhängigkeit vom Pumpratenverhältnis auf die vertikale Konzentrationsverteilung zurückgerechnet. Der Unterschied zur separation pumping technique ist, dass kein algebraischer Algorithmus verwendet wird, sondern durch eine Interpolation der gemessenen Konzentrationen eine kontinuierliche Funktion erhalten wird, die ableitbar ist. Alternativ dazu kann auch die Interpolationsfunktion fein diskretisiert und die Ableitungen numerisch berechnet werden. Die zur Berechnung notwendigen Gleichungen sollen im Folgenden hergeleitet werden.

## 2.1 Theorie der Doppelpumpentechnik

Der prinzipielle Aufbau der DPT ist in Abbildung 8 dargestellt. Die beiden Pumpen sind an den Extrempunkten der Filterstrecke platziert. Wenn beide Pumpen in Betrieb sind, entsteht zwischen den Pumpen eine Wasserscheide oberhalb/unterhalb derer das Wasser im Bohrloch der oberen/unteren Pumpe zuströmt. Jede Pumpe ist mit einem Probenahmeweig, bestehend aus einem Hahn zur Probenahme, einem Drosselventil zur Einstellung der Pumprate und einem Flussmessgerät verbunden. Zwischen den beiden Pumpen kann das Flowmeter zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit im Bohrloch bewegt werden. Der in einem bestimmten Intervall  $d\zeta$  einströmende Volumenstrom  $dQ(\zeta)$  ergibt sich aus der Volumenstromdichte  $q(\zeta)$  multipliziert mit der durchströmten Fläche, welche hier aus einem kleinen Zylinder mit dem Radius des Bohrloches  $R$  und der Höhe  $d\zeta$  besteht:

$$dQ(\zeta) = q(\zeta)2\pi R d\zeta \quad (23)$$

Das Pumpratenverhältnis  $y_b$  ist für die untere Pumpe definiert durch

$$y_b = \frac{Q_b}{Q_b + Q_t} = \frac{Q_b}{Q_{tot}}; \quad [0 \leq y_b \leq 1] \quad (24)$$

mit  $Q_b$  und  $Q_t$  als Pumpraten der unteren und oberen Pumpe.



Die gemessenen Konzentrationen im geförderten Wasser der unteren beziehungsweise oberen Pumpe werden als Funktion des Pumpratenverhältnisses aufgenommen, d.h.  $C_b = C_b(\gamma_b)$  und  $C_t = C_t(\gamma_b)$ . Ziel der Messungen ist aber die Bestimmung der Konzentration  $c(z)$  an einer gegebenen Teufe  $z$  im Aquifer. Im Folgenden wird der Algorithmus vorgestellt, wie aus den gemessenen Mischungskonzentrationen die Konzentration im Aquifer an der Position der Wasserscheide abgeleitet werden kann.

Im stationären Zustand fordert die Massenerhaltung, dass die in das Bohrloch einströmende Tracermasse gleich der Tracermasse ist, die durch die Pumpen aus dem Bohrloch entfernt wird. Mit der spezifischen Zustromverteilung (beziehungsweise der Wasservolumenstromdichte)  $q(\zeta)$  berechnet sich für eine bestimmte Teufe  $\zeta$  der einströmende Tracerfluss zu  $c(\zeta)q(\zeta)2\pi R d\zeta$  (vergleiche Abbildung 8). Der ausströmende Tracerfluss berechnet sich etwa für die untere Pumpe zu  $C_b Q_b$ . Damit gilt für ein gegebenes Pumpratenverhältnis  $\gamma_b$ :

$$C_b(\gamma_b) Q_b(\gamma_b) = \int_0^{z(\gamma_b)} c(\zeta) q(\zeta) 2\pi R d\zeta \quad (25)$$

mit  $z(\gamma_b)$  = vertikale Position der Wasserscheide (vergleiche Abbildung 8). Der Fluss in der Pumpe  $Q_b$  ist aus dem gleichen Grund gegeben zu

$$\int_0^{z(\gamma_b)} q_b(\zeta) 2\pi R d\zeta = Q_b = Q_{tot} \gamma_b. \quad (26)$$

Einsetzen der rechten Seite von (26) in (25) und Ableiten nach  $\gamma_b$  ergibt

$$Q_{tot} C_b(\gamma_b) + \frac{dC_b(\gamma_b)}{d\gamma_b} \gamma_b Q_{tot} = c(z(\gamma_b)) q(z(\gamma_b)) 2\pi R \frac{dz(\gamma_b)}{d\gamma_b}. \quad (27)$$

Ableiten von (26) nach  $\gamma_b$  führt zu

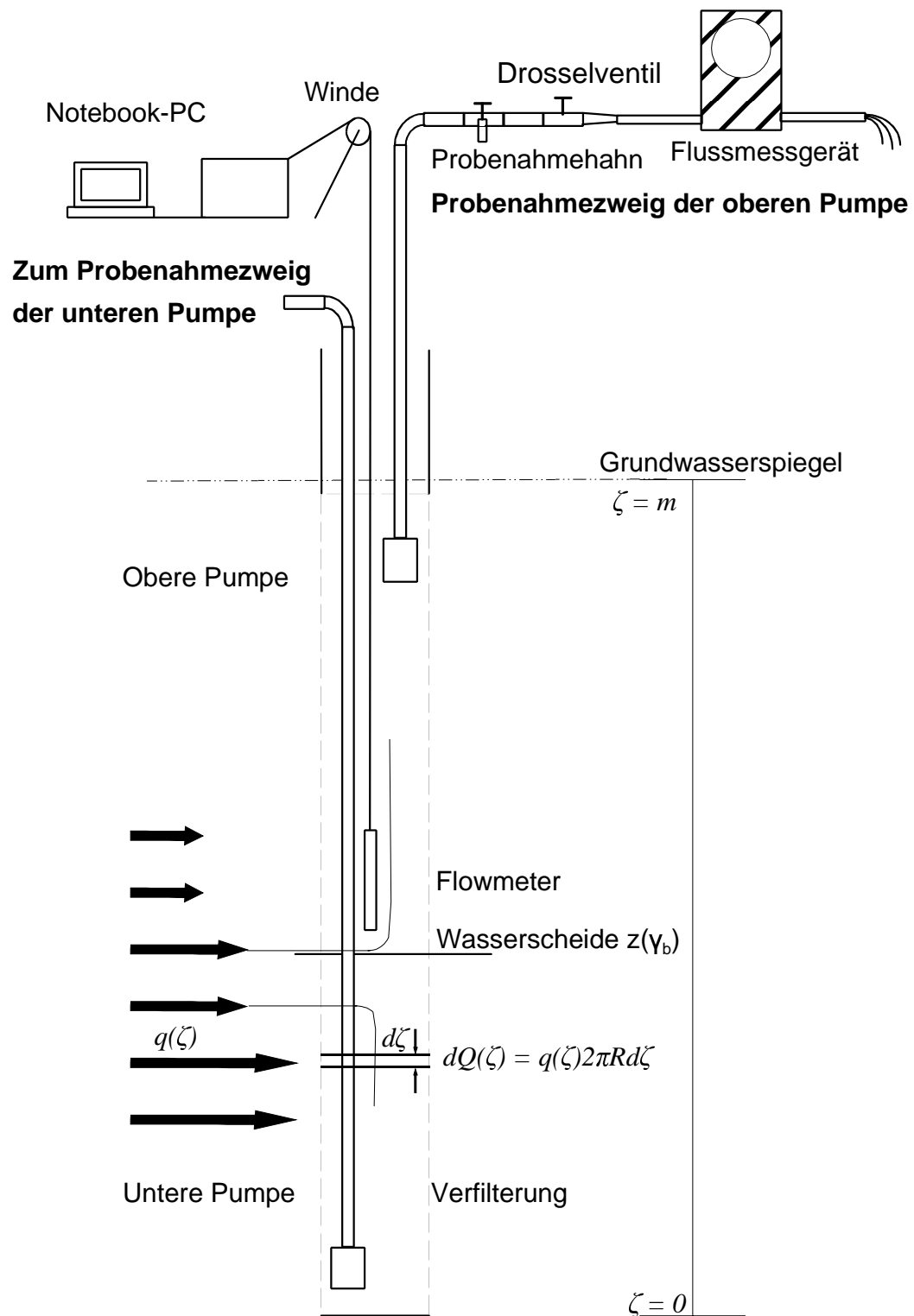
$$q(z(\gamma_b)) 2\pi R \frac{dz(\gamma_b)}{d\gamma_b} = Q_{tot} \quad (28)$$

und Einsetzen von (28) in (27) ergibt

$$c(z(\gamma_b)) = C_b(\gamma_b) + \frac{dC_b(\gamma_b)}{d\gamma_b} \gamma_b. \quad (29)$$

Gleichung (29) ermöglicht es lokale Konzentrationen eines gelösten Stoffs als eine Funktion des Pumpratenverhältnisses  $\gamma_b$  zu berechnen. Die rechte Seite von Gleichung (29) enthält nur direkt messbare Größen (das Pumpratenverhältnis  $\gamma_b$  und die gemessenen Konzentrationen der an der unteren Pumpe gewonnenen Proben  $C_b(\gamma_b)$ ).

Die gleiche Rechnung kann für die obere Pumpe durchgeführt werden (bei der Rechnung wird zweckmäßigerweise das Integral von der Wasserscheide bis zur



**Abbildung 8:** Experimenteller Aufbau der DPT. Verändert nach *Rapp et al.* (1998)

Aquifermächtigkeit durch das Integral über die gesamte Aquifermächtigkeit abzüglich des Integrals von Aquifersohle bis zur Wasserscheide ersetzt). Man erhält wieder Gleichung (29) mit dem Unterschied, dass der Index "b" jetzt mit dem Index "t" ausgetauscht werden muss.

Da auf der rechten Seite von Gleichung (29) der Differentialquotient  $dC_b(y_b)/dy_b$  steht, ist es in der Praxis am zweckmäßigsten, die gemessenen Konzentrationen  $C_b(y_b)$  durch eine kontinuierliche Funktion zu interpolieren. Es genügt im Allgemeinen nicht, den Differentialquotienten in Gleichung (29) durch einen Differenzenquotienten zu ersetzen, da in diesem Fall unphysikalische Konzentrationsprofile erhalten werden (zum Beispiel negative Konzentrationen). Bei der Interpolation der gemessenen Konzentrationen sind jedoch einige Nebenbedingungen zu beachten, die die Freiheit bei der Wahl der Interpolationsfunktion stark einschränken. Zunächst einmal müssen natürlich alle Konzentrationen, die im Mischwasser der Proben vorgefunden werden  $\geq 0$  sein.

$$C_t(y_b) \geq 0 \text{ und } C_b(y_b) \geq 0, \text{ für alle } y_b \in (0, 1) \quad (30)$$

Die zweite Nebenbedingung besagt, dass beim Betrieb von nur einer Pumpe stets die gleiche Konzentration gemessen werden muss, unabhängig davon, wo die Pumpe hängt:

$$C_b(\zeta=m) = C_t(\zeta=0), \quad (31)$$

oder gleichbedeutend damit

$$C_b(y_b=1) = C_t(y_b=0). \quad (32)$$

Diese Nebenbedingung ist nicht streng einzuhalten, da Reibungsverluste im Bohrloch bei einem Konzentrationsgradient im Aquifer dazu führen können, dass leicht unterschiedliche Konzentrationen gemessen werden, abhängig davon, ob die Pumpe im Bereich hoher oder niedriger Konzentrationen installiert ist.

Die dritte Nebenbedingung fordert, dass alle berechneten Konzentrationen des Konzentrationsprofil  $c(z)$  größer Null sein müssen. Aus Gleichung (29) folgt damit

$$C_b(y_b) \geq -y_b \frac{dC_b}{dy_b} \text{ und } C_t(y_t) \geq -y_t \frac{dC_t}{dy_t} = (1-y_b) \frac{dC_t}{dy_b} \quad (33)$$

Graphisch lässt sich die erste dieser Nebenbedingungen folgendermaßen veranschaulichen. Zeichnet man in ein  $C_b(y_b)$ -Diagramm zu einem bestimmten Punkt  $(y'_b, C'_b)$  auf der  $C_b(y_b)$ -Kurve das Rechteck, welches durch die Koordinatenachsen und  $(y'_b, C'_b)$  festgelegt ist, so hat die eine der beiden Hauptdiagonalen des Rechtecks die Steigung  $-C'_b/y'_b$ . Die erste Nebenbedingung in (33) fordert dann, dass die Steigung der  $C_b(y_b)$ -Kurve durch den Punkt  $(y'_b, C'_b)$  kleiner sein muss, also die  $C_b(y_b)$ -Kurve stärker abfallen muss als die Hauptdiagonale. Die Steigung der  $C_b(y_b)$ -Kurve in  $(y'_b, C'_b)$  kann um so größer sein, je größer  $y'_b$  und je kleiner  $C'_b$  ist. Die zweite Ungleichung in (33) veranschaulicht man sich auf gleiche Weise.

Die Grenzkurve, die dadurch entsteht, dass in Gleichung (33) die Ungleichheitszeichen durch Gleichheitszeichen ersetzt werden und die dadurch entstehende

Differentialgleichung gelöst wird, ist:

$$C_{b,grenz}(Y_b) \sim \frac{1}{Y_b} \text{ und } C_{t,grenz}(Y_b) \sim \frac{1}{(1-Y_b)} \quad (34)$$

Diese Verläufe für die gemessenen Konzentrationen führen bei Einsetzen in Gleichung (29) zum Konzentrationsprofil  $c(z) \equiv 0$ , was durch Einsetzen von (34) in (29) leicht bestätigt werden kann. Konzentrationsprofile, die für alle  $Y_b \in (0, 1)$  die Beziehungen (34) erfüllen, sind physikalisch nicht möglich, da sie Singularitäten an den Pumpen bedeuten würden. Für Teilintervalle von  $(0, 1)$  können die Beziehungen (34) aber durchaus erfüllt sein und bedeuten einfach den Verlauf der  $C_b(Y_b)$ - beziehungsweise  $C_t(Y_b)$ -Kurve, wenn in diesem Intervall kein Tracer zufließt. Ein solcher Verlauf ist in Abschnitt 2.3.5 für den Aquifer bei Skrydstrup, Dänemark dargestellt (Abbildungen 18 und 19).

Die vierte Nebenbedingung an die Interpolationen der gemessenen Konzentrationen fordert, dass die aus den gemessenen Konzentration der oberen und unteren Pumpe berechneten Konzentrationsprofile identisch sein müssen. Mit Gleichung (29) folgt dann

$$C_t + Y_t \frac{dC_t}{dY_t} = C_b + Y_b \frac{dC_b}{dY_b} \quad (35)$$

Bei gegebener  $C_b$ -Kurve kann diese Gleichung als Differentialgleichung für die Konzentrationen an der oberen Pumpe verstanden werden. In der Praxis kann diese Gleichung daher so verwendet werden, dass zunächst die Messwerte der unteren Pumpe interpoliert und damit die  $C_t$ -Kurve nach Gleichung (35) berechnet wird.

$$C_t(Y_b + dY_b) = C_t(Y_b) + \frac{dC_t}{dY_b} dY_b = C_t(Y_b) + \frac{C_b - C_t(Y_b)}{-(1-Y_b)} dY_b = C_t(Y_b) + \frac{C_b + Y_b \frac{dC_b}{dY_b} - C_t(Y_b)}{Y_b - 1} dY_b \quad (36)$$

Die so erhaltene  $C_t$ -Kurve muss dann die gemessenen  $C_t$ -Werte mit hinreichender Genauigkeit interpolieren. Ist dies nicht der Fall, muss die Interpolation der  $C_b$ -Messwerte modifiziert werden. Dies geschieht am zweckmäßigsten numerisch. Die Übereinstimmung der aus  $C_t$  und  $C_b$  berechneten Konzentrationsprofile liefert hier ein Maß für die Genauigkeit der numerischen Berechnung.

Aus den obigen Gleichungen lassen sich noch ein paar Folgerungen ableiten, die ebenfalls als Nebenbedingungen für die Interpolation der gemessenen Konzentrationen zu verstehen sind:

Setzt man in Gleichung (35) die beiden Spezialfälle  $Y_b = 1 - Y_t = 1$  und  $Y_b = 1 - Y_t = 0$  ein und berücksichtigt noch (32), so erhält man

$$\left. \frac{dC_b}{dY_b} \right|_{Y_b=1} = C_t(Y_b=1) - C_t(Y_b=0) \quad (37)$$

und

$$\left. \frac{dC_t}{d\gamma_b} \right|_{\gamma_b=0} = C_b(\gamma_b=1) - C_b(\gamma_b=0) \quad (38)$$

Da gemessene Konzentrationen der unteren Pumpe für  $\gamma_b \rightarrow 0$  beziehungsweise Konzentrationen der oberen Pumpe für  $\gamma_b \rightarrow 1$  durch den geringen Fluss bei der Probenahme immer schwieriger zu erhalten sind, können diese Gleichungen dazu dienen  $C_b(\gamma_b = 0)$  beziehungsweise  $C_t(\gamma_b = 1)$  zu bestimmen. Auf jeden Fall aber muss die Interpolation der Konzentrationen an den beiden Pumpen die Bedingungen (37) beziehungsweise (38) erfüllen.

Aus der Nebenbedingung (33) lässt sich schließlich noch unter gewissen Einschränkungen folgern, dass nicht jede gemessene Folge von Konzentrationen mit der Theorie der DPT verträglich ist: betrachtet man zwei Paare von Messwerten  $(\gamma_{b,1}, C_{b,1})$  und  $(\gamma_{b,2}, C_{b,2})$ , so liefert der Mittelwertsatz der Analysis, dass es ein  $\gamma_{b,0}$  aus  $(\gamma_{b,1}, \gamma_{b,2})$  geben muss, bei dem die Ableitung  $dC_b/d\gamma_b$  gerade gleich dem Differenzenquotienten  $(C_{b,1} - C_{b,2})/(\gamma_{b,1} - \gamma_{b,2})$  sein muss. Für dieses  $\gamma_{b,0}$  gilt damit mit der Nebenbedingung (33) die Abschätzung

$$\left. \frac{dC_b}{d\gamma_b} \right|_{\gamma_{b,0}} = \frac{C_{b,1} - C_{b,2}}{\gamma_{b,1} - \gamma_{b,2}} > -\frac{C_b(\gamma_{b,0})}{\gamma_{b,0}} > -\frac{\text{Max}(C_{b,1}, C_{b,2})}{\text{Min}(\gamma_{b,1}, \gamma_{b,1})} \quad (39)$$

Die letzte Ungleichung gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass  $C_b(\gamma_b)$  monoton verläuft.  $\gamma_{b,1}$  und  $\gamma_{b,2}$  müssen also dicht genug zusammen liegen. Eine entsprechende Ungleichung lässt sich auch für  $\gamma_t$  herleiten. Ist (39) nicht erfüllt, so sind die Voraussetzungen für die Anwendung der DPT, etwa die Stationarität, nicht gegeben oder  $C_b(\gamma_b)$  ist zwischen  $\gamma_{b,1}$  und  $\gamma_{b,2}$  nicht monoton. Eine gemessene Folge von  $(\gamma, C)$ -Werten sollte daher immer mit der Ungleichung (39) überprüft werden. Eine mit der Theorie nicht zu vereinbarende Folge von Messwerten stellen die in Skrydstrup, Dänemark gewonnenen  $O_2$ -Messwerte dar (vergleiche Abschnitt 2.3.5).

Ist die Tracerkonzentration im Aquifer in Abhängigkeit des Pumpratenverhältnisses  $\gamma_b$  bekannt, so ist noch die Funktion  $z(\gamma_b)$  zu bestimmen, die jedem Pumpratenverhältnis die vertikale Koordinate der Wasserscheide zuordnet. Verschiedene Methoden mit unterschiedlich hohem Aufwand sind hierfür möglich. Zu unterscheiden ist zwischen direkten und indirekten Messungen der Lage der Wasserscheide.

#### a. Direkte Messung der Position der Wasserscheide

Die direkte Messung der Position der Wasserscheide kann durch Bestimmung des Punktes geschehen an dem die Strömungsgeschwindigkeit verschwindet (*Nilsson et al. (1995a)*). Zu diesem Zweck werden Flowmeter mit sehr geringer Nachweisgrenze und hoher Empfindlichkeit benötigt, etwa das Heat Pulse Flowmeter (*Hess (1986)*, *Morin et al. (1988)*) oder das Radioactive tracer ejector tool (*Hatzsch (1994)*). In Abschnitt 2.3.4 wird das Heat Pulse Flowmeter angewendet. Hierbei handelt es sich um ein Gerät, welches im strömenden Wasser einen Wärmepuls erzeugt und ihn durch zwei Thermometer unter und über dem Sender nachweist. Aus der Entfernung der Thermometer von den Sendern und der Zeitspanne zwischen Pulserzeugung und Pulsnachweis kann die Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden (*Hatzsch (1994)*). Das Radioactive ejector tool funktioniert in ähnlicher Weise, nur dass als

Tracer eine radioaktive Substanz verwendet wird (zum Beispiel  $^{131}\text{J}$ , welches mit Gammastrahlsensoren nachgewiesen werden kann). *Nilsson et al. (1995a)* geben für den Fehler der solcherart gemessenen Wasserscheidenteufe 10 - 20 cm an. Der Fehler wird besser in Teufen hoher Wasserleitfähigkeit (*Kaleris et al. (1995)*).

Die Methode der gekreuzten Flow Logs wurde von *Rapp (1995)* entwickelt. Sie ist besonders gedacht zum Einsatz des Impeller Flowmeters (*Hufschmied (1983)*, *Hess et al. (1992)*, *Molz et al. (1994)*) bei der Bestimmung der Lage der Wasserscheide, da das Impeller Flowmeter wesentlich weniger aufwendig ist, als die oben beschriebenen empfindlichen Flowmeter. Es können aber auch andere Flowmeter verwendet werden, etwa das elektromagnetische Flowmeter (*Molz und Young (1993)*), bei dem der Wasserfluss durch einen Magneten geleitet und dadurch eine Spannung induziert wird, die proportional zur mittleren Geschwindigkeit des Wassers ist (*Molz et al. (1994)*). Beim Impeller Flowmeter wird ein Flügelrad (Impeller) durch das Bohrloch gezogen, dessen Drehgeschwindigkeit berührungsfrei über einen optischen oder elektromagnetischen Messwertaufnehmer gemessen wird. Eine Weiterentwicklung des Impeller Flowmeters ist das Packerflowmeter, bei dem das Flügelrad in einem Rohr untergebracht ist, durch das mit Hilfe eines Packers die gesamte Bohrlochströmung geführt wird. Damit wird der Einfluss unterschiedlicher Bohrlochradien eliminiert und zugleich die zu messende Strömungsgeschwindigkeit erhöht, wodurch sich die Genauigkeit verbessert. Mit diesem Gerät kann eine verschwindende Strömungsgeschwindigkeit nicht direkt gemessen werden, da die Ansprechgeschwindigkeit für den Messflügel in der Regel zu hoch liegt. Daher werden zwei Flow Logs gemessen, eines während das Flowmeter von unten nach oben und eines während das Flowmeter von oben nach unten durch das Bohrloch bewegt wird. Am Schnittpunkt der beiden Flow Logs befindet sich die Wasserscheide. Die Drehgeschwindigkeit des Messflügels am Schnittpunkt der beiden Flow Logs entspricht gerade dem Signal aufgrund der Fahrgeschwindigkeit des Flowmeters (*Rapp (1995)*, *Rapp et al. (1998)*). Ein Vorteil dieser Methode ist, dass sie mit einem ungeeichten Impeller-Flowmeter durchgeführt werden kann, da die Eichung eines Impeller Flowmeter aufwendig ist und durch Korrosion und mechanischer Beanspruchung einer gewissen Drift unterliegt (*Molz und Young (1993)*). Diese Methode wird in den Abschnitten 2.2.4 und 2.3.4 angewendet.

#### b. Indirekte Messung der Position der Wasserscheide

Eine indirekte Bestimmung der Position der Wasserscheide kann aus der Messung der spezifischen Zustromverteilung erfolgen. Die spezifische Zustromverteilung kann aus der vertikalen  $k_f$ -Wert-Verteilung abgeleitet werden. Die  $k_f$ -Werte können etwa aus Siebanalysen (*Huggenberger et al. (1988)*), Flow Logs oder aus Packertests, bei denen durch Packer Teile des Bohrlochs abgetrennt und verschiedenen Pumptesten (Slug Test, Pulse Test, Drill Stem Test, Tests mit konstantem Druck oder konstanter Flussrate) zugänglich gemacht werden können (*Hatzsch (1994)*). Beim Einsatz von Packern ist jedoch immer die Gefahr des Kurzschlusses über die Filterstrecke gegeben. Ist die spezifische Zustromverteilung bekannt, kann durch die indirekte Lösung von Gleichung (26) die Funktion  $z(y_b)$  bestimmt werden.

Eine weitere indirekte Methode zur Bestimmung der Position der Wasserscheide besteht aus der Berechnung aus einem Flow Log. Auch diese Methode kann mit

einem Impeller Flowmeter durchgeführt werden. Das Signal  $I(z)$  des Flowmeters muss proportional zur Strömungsgeschwindigkeit sein. Ist die Pumpe oben installiert und wird das auf das Maximalsignal  $I(m)$  normierte Signal des Flow Logs betrachtet, so ergibt sich

$$\frac{I(z(y_b))}{I(m)} = \frac{\int_0^{z(y_b)} q(\zeta) d\zeta}{\int_0^m q(\zeta) d\zeta} = y_b \quad (40)$$

Dieses Verfahren wird in den Abschnitten 2.2.4 und 2.3.4 angewandt. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass Funktion  $z(y_b)$  kontinuierlich erhalten wird und nicht nur an diskreten Stellen wie bei den anderen Methoden. Nachteilig ist, dass das Maximalsignal bekannt sein muss. Dazu ist es in der Praxis nötig, dass die Pumpe im unverfilterten Bereich des Bohrlochs installiert ist, damit das Maximalsignals bereits in einiger Entfernung von der Pumpe aufgezeichnet werden kann. In unmittelbarer Nähe der Pumpe ist die Messung in der Regel durch die auftretenden Turbulenzen stark gestört. Kann die obere Pumpe nicht im unverfilterten Bereich installiert werden, so kann trotzdem ein ungeeichtes Impeller Flowmeter verwendet werden, wenn zusätzlich die Methode der gekreuzten Flow Logs eingesetzt wird. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 2.3.4 angewandt.

## 2.2 Fallstudie Sandhausen

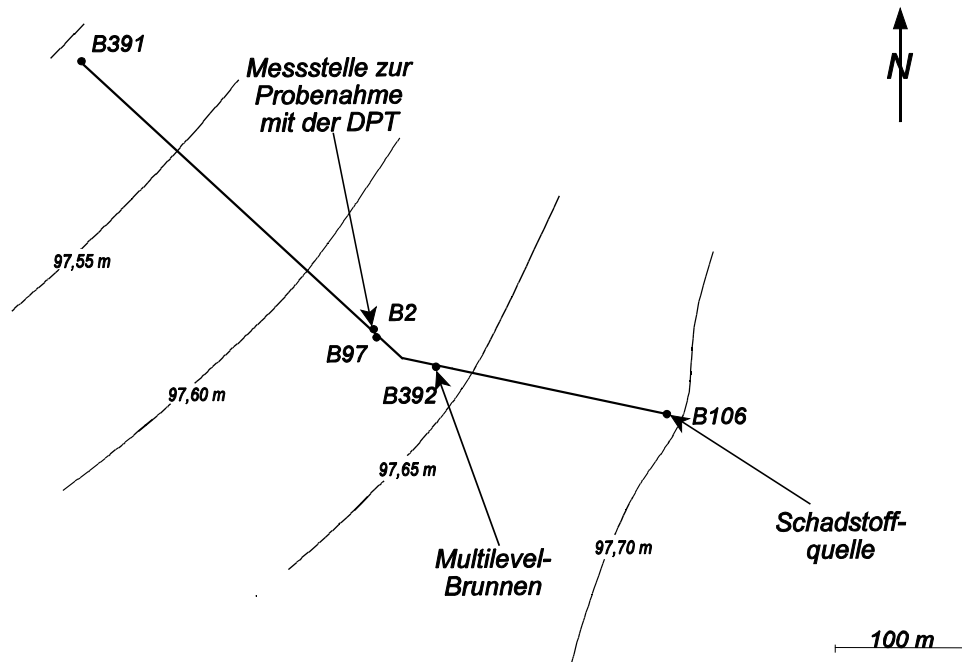
Ein erster Test dieser neuen Methode wurde im Gebiet Sandhausen, nahe Heidelberg durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind schon in *Rapp (1995)* angegeben und in *Rapp et al. (1998)* diskutiert worden.

### 2.2.1 Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet Sandhausen liegt etwa 10 km südlich von Heidelberg in der unteren Terrasse der Rheinebene. Der Aquifer ist etwa 35 m mächtig mit einer ungesättigten Bodenzone von 6 m und liegt über einem Aquitard. Er besteht aus Sand, Kies und vereinzelt Tonlinsen. Der regionale Grundwasserstrom ist nach Nordwesten gerichtet mit einem mittleren Gradienten von 0,5 ‰ (Abbildung 9). Hydraulische Leitfähigkeiten reichen von 1,6 bis  $4,0 \cdot 10^{-3}$  m/s, die durchschnittliche Porosität ist 30%. Die mittlere jährliche Grundwasserneubildungsrate ist 190 mm/a (*MLU (1980)*).

### 2.2.2 Schadstofffahnenbeschreibung

Die direkte Einleitung von industriellen Abfallflüssigkeiten von einem Lösungsmittelhersteller in die ungesättigte Bodenzone seit den frühen 50er Jahren führte zu einer Grundwasserkontamination mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Schadstofffahne erstreckt sich jetzt über 550 m im Abstrom des Firmengeländes, welches um B106 liegt (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Position von Brunnen und Beobachtungsmessstellen für die Feldstudie in der Nähe von Heidelberg mit berechneten Piezometerhöhen nach Schäfer *et al.* (1995), vergleiche Abbildung 14). Die Linie gibt die Lage des Querschnittes in Abbildung 14 an. Die Piezometerhöhen sind in m über NN angegeben.

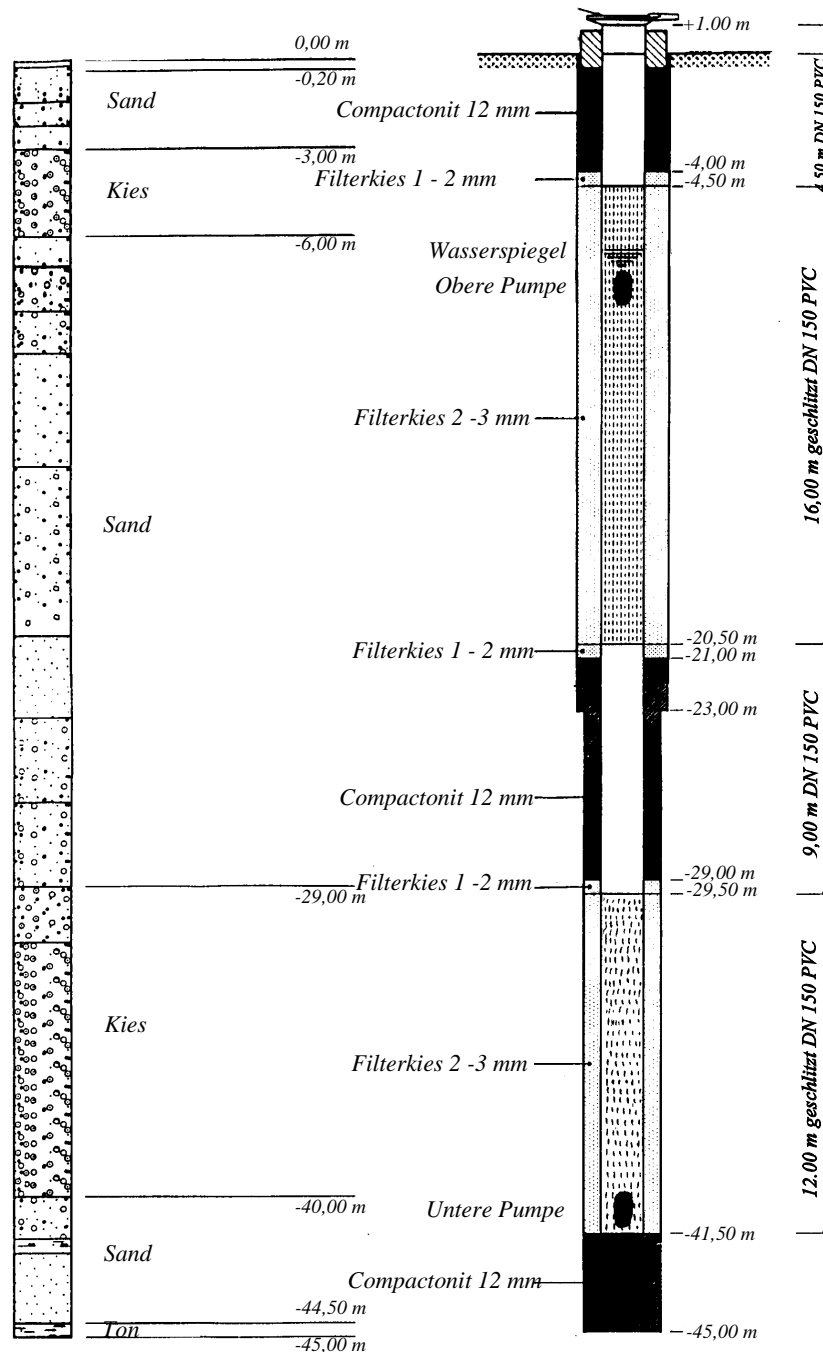
Die Sanierungsmaßnahmen beinhalten hydraulische und biologische Sanierung. Beginn der Sanierungsarbeit war 1982. Die Sanierung führte 1995 zu einer Abnahme der Konzentration der chlorierten Kohlenwasserstoffe von anfangs 10 mg/l auf 50  $\mu$ g/l im Gebiet der Kontaminationsquelle. Im Moment sind die hauptsächlichen Schadstoffkomponenten Tetrachlorethen, Trichlorethen und cis-1,2-Dichlorethan. Die maximalen Gesamtkonzentrationen von etwa 5 mg/l werden inzwischen etwa 200 m abstrom der Schadstoffquelle gefunden. Eine Beschreibung der Schadstofffahne und der Sanierungsmaßnahmen findet sich in Schäfer *et al.* (1995).

### 2.2.3 Experimentdurchführung

Die neue Technik wurde erstmals in der Grundwassermessstelle B2 angewendet, etwa 250 m im Abstrom der Kontaminationsquelle (Abbildung 9). Die Messstelle hat einen Durchmesser von 150 mm und ist in zwei Bereichen verfiltert: von 4,5 m bis 20,5 m



und von 29,5 m bis 41,5 m unter der Geländeoberkante (Abbildung 10). Der verfilterte Bereich ist mit einem Kiesfilter umgeben, der unverfilterte Bereich gegen den Kiesfilter mit Ton abgedichtet. Der Multilevelbrunnen B392, etwa 50 m von der Testmessstelle B2 (Abbildung 9) wurde benutzt, um die Ergebnisse der neuen Technik zu überprüfen.



**Abbildung 10:** Aquiferstruktur und Ausbauplan der Grundwassermessstelle B2, die als Testmessstelle für die DPT benutzt wurde (verändert nach *Rapp et al. (1998)*).

Zu Beginn des Experimentes wurden die zwei Pumpen an den Enden der Filterstrecke platziert (vergleiche Abbildung 8). Die obere Pumpe wurde unter die zu erwartende Lage des abgesenkten Wasserspiegels installiert. Die maximale Pumprate von jeder Pumpe war  $7 \text{ m}^3/\text{h}$ . Die Gesamtpumprate wurde während des Experimentes konstant gehalten, um eine konstante Absenkung zu erreichen. Der Durchmesser der Pumpen war 100 mm und der der Pumprohre 50 mm.

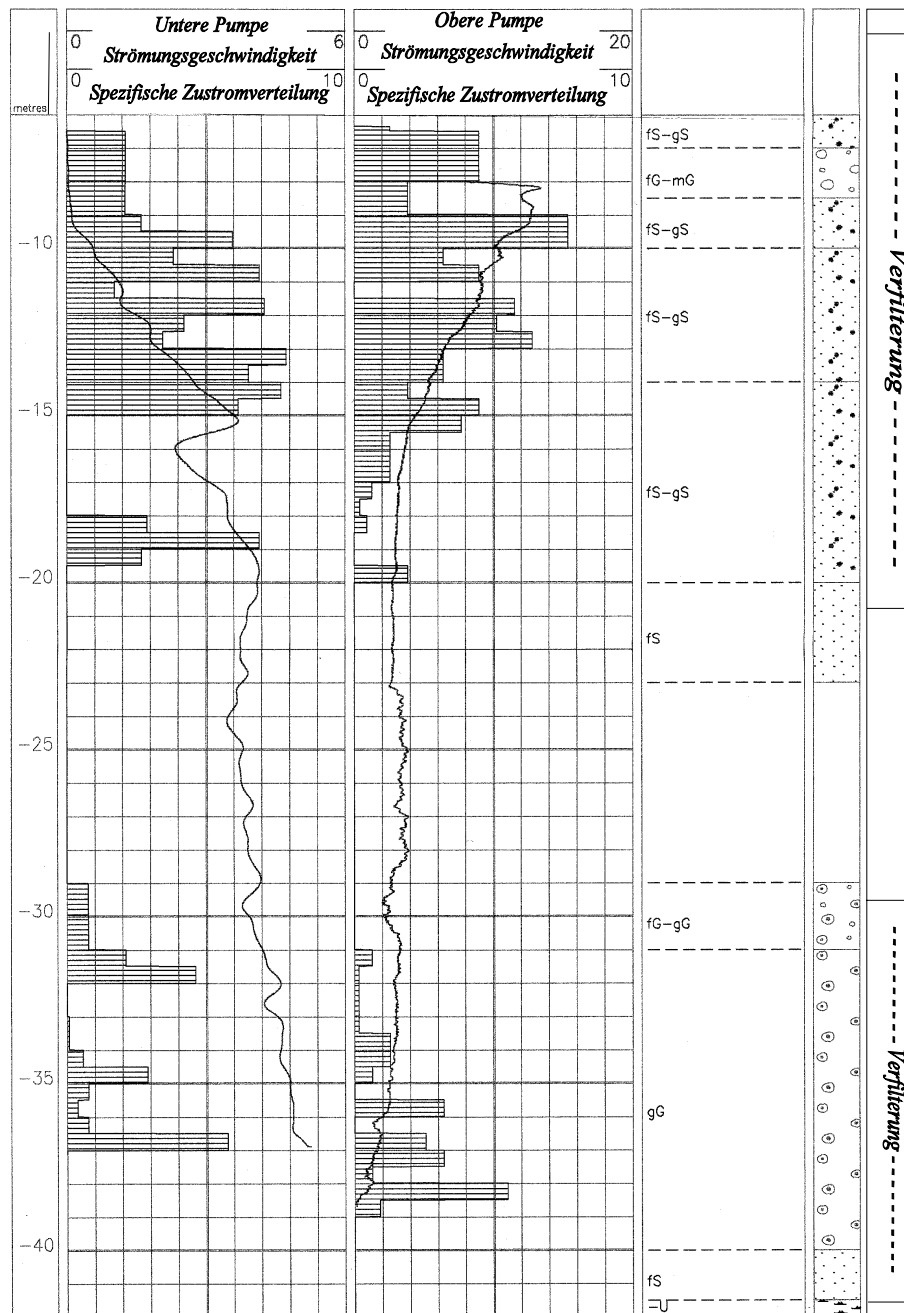
Mittels zweier Dreibeine wurden die Pumpen in der Grundwassermessstelle installiert. Um die Flowmetermessungen zwischen den Pumpen zu ermöglichen, wurden Kabel, Pumpenrohre und Stahlseile in Abständen von etwa 1 m zusammengebunden. Zur Messung und Kontrolle der Pumpraten wurden magnetisch-induktive Durchfluss-Messgeräte und Drosselventile installiert.

Die Probenahme erfolgte, nachdem Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und Sauerstoffkonzentration stabile Werte zeigten. Die Proben zur Messung der chlorierten Kohlenwasserstoffe wurden in verdunkelten 50 ml Glasflaschen genommen und unter  $10^\circ\text{C}$  bis zur Messung gelagert. Wasserproben zur Messung der Tritiumkonzentration wurden wie in Abschnitt 1.3.1 beschrieben genommen und gemessen.

Zur Bestimmung der Position der Wasserscheide wurde in diesem Experiment ein Impeller Flowmeter mit einem optischen Zähler für die Rotationsgeschwindigkeit benutzt (10 Pulse pro Umdrehung). Der Messkopf hat einen Durchmesser von 2". Die Bewegung des Flowmeter in der Messstelle erzeugt auch ohne Wasserfluss in der Messstelle eine Rotation des Impellers von etwa 1 Puls/s (Fahreffeckt). Die theoretische Ansprechschwelle beträgt ungefähr  $2 \text{ m/min}$ . Ein Notebook wurde verwendet, um die Daten aufzunehmen und zu speichern.

#### 2.2.4 Bestimmung der Position der Wasserscheide

Bei diesem Experiment wurde die Position der Wasserscheide zum einen aus dem Impeller Flow Log berechnet und zum anderen die Methode der gekreuzten Flow Logs (vergleiche Abschnitt 2.1) angewendet. Bei der Berechnung aus dem Flow Log wurden zwei Flow Logs aufgenommen, bei denen jeweils nur die obere beziehungsweise nur die untere Pumpe in Betrieb war. In beiden Flow Logs wurde das Flowmeter entgegen der Strömungsrichtung im Bohrloch bewegt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abbildung 11. Die linke Seite der Abbildung 11 zeigt das Flow Log für die untere Pumpe und die rechte Seite jenes von der oberen Pumpe. Die Impeller Frequenz ist als durchgezogene Linie aufgetragen. Das Blockdiagramm zeigt die spezifische Zustromverteilung als relative Zustromverteilung. Neben den Flow Logs ist die Stratigraphie angedeutet. Die Buchstaben S, G und T bedeuten Sand, Kies (gravel) und Ton und die Buchstaben f, m und g stehen für fein, mittel und grob.



**Abbildung 11:** Flowmeter Messungen (durchgezogene Linie) und daraus berechnete vertikale Zustromverteilung (Blockdiagramm) in der Grundwassermessstelle B2. Links und rechts sind die Messergebnisse für die untere und obere Pumpe aufgetragen. In beiden Fällen wurde das Flowmeter entgegen des Wasserflusses im Bohrloch bewegt (verändert nach *Rapp et al. 1998*)

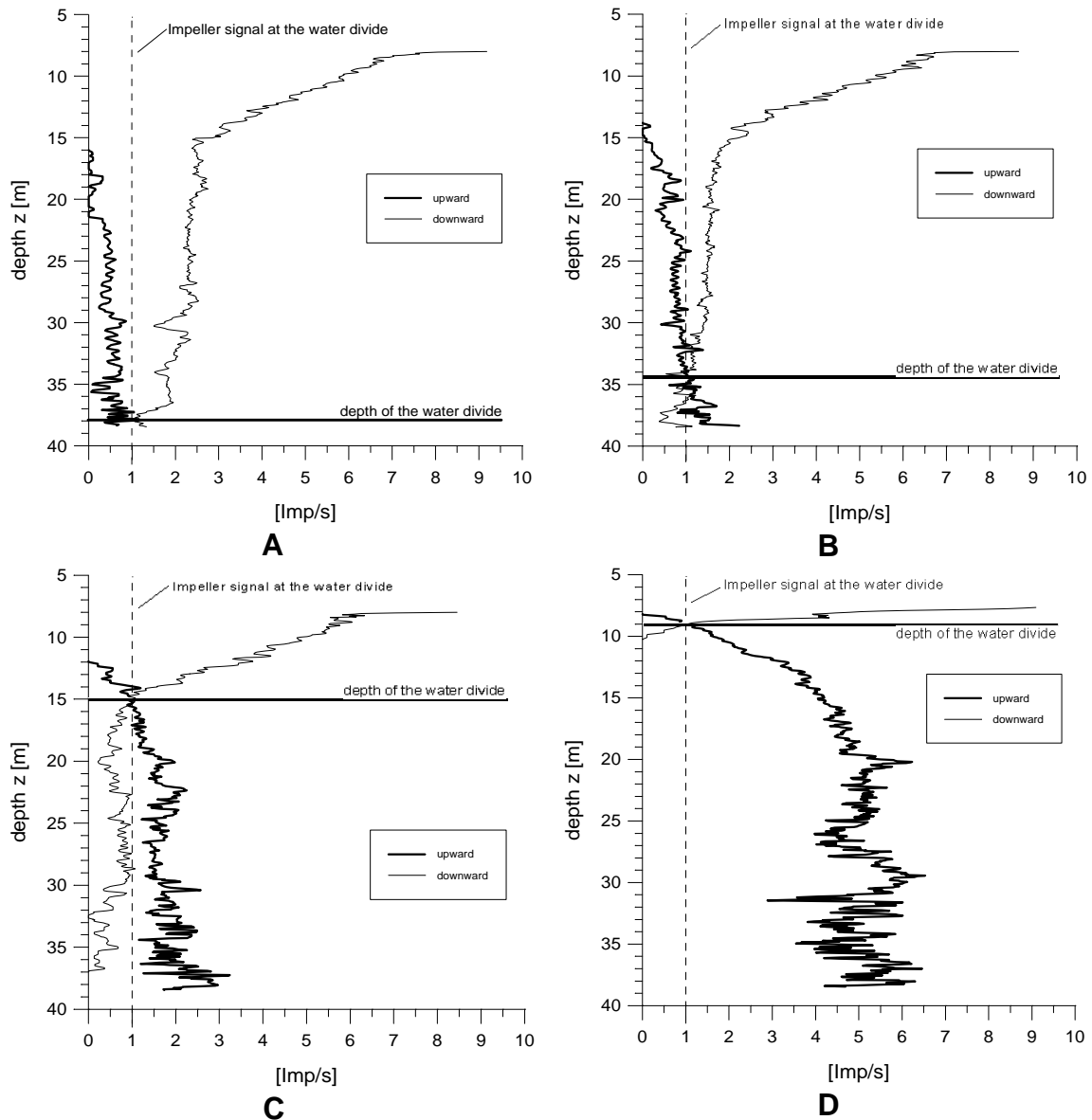
Die Flow Logs verhalten sich nicht ideal und es ist nicht ohne weiteres erkennbar, welches von beiden die realistischeren Werte liefert und welches daher benutzt werden sollte, um die Lage der Wasserscheide  $z(\gamma_b)$  zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden zunächst aus beiden Flow Logs die Position der Wasserscheide berechnet und die Ergebnisse mit der Methode der gekreuzten Flow Logs verglichen.

Die Abbildungen 12A - D zeigen die gekreuzten Flow Logs für verschiedene Pumpratenverhältnisse  $\gamma_b$ . Während des Experimentes wurde das Pumpratenverhältnis von  $\gamma_b = 0$  (nur obere Pumpe läuft) bis  $\gamma_b = 1$  (nur untere Pumpe läuft) variiert. Das Flowmeter wurde während der Messung mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 m/min durch das Bohrloch bewegt.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Bestimmung der Wasserscheide in der Messstellen B2 (Die Zahlen in der vierten Zeile der Tabelle geben die Messwerte, absolute und relative Fehler an. Die Messfehler wurden aus der Abbildung 12 abgeschätzt)

Pumpratenverhältnis $\gamma_b$	0	0,063	0,19	0,35	0,84	1
$z(\gamma_b)$ berechnet aus dem Flow Log der unteren Pumpe (linke Seite von Abbildung 11)	39,5	36,5	30	19,25	11,5	6,5
$z(\gamma_b)$ berechnet aus dem Flow Log der oberen Pumpe (rechte Seite von Abbildung 11)	39	38	33,5	14,5	9	6,5
$z(\gamma_b)$ aus der Abbildung 12 bestimmt	-	37,75 0,25 0,7%	34,5 1,5 4%	15 1 7%	9 0,2 2%	-

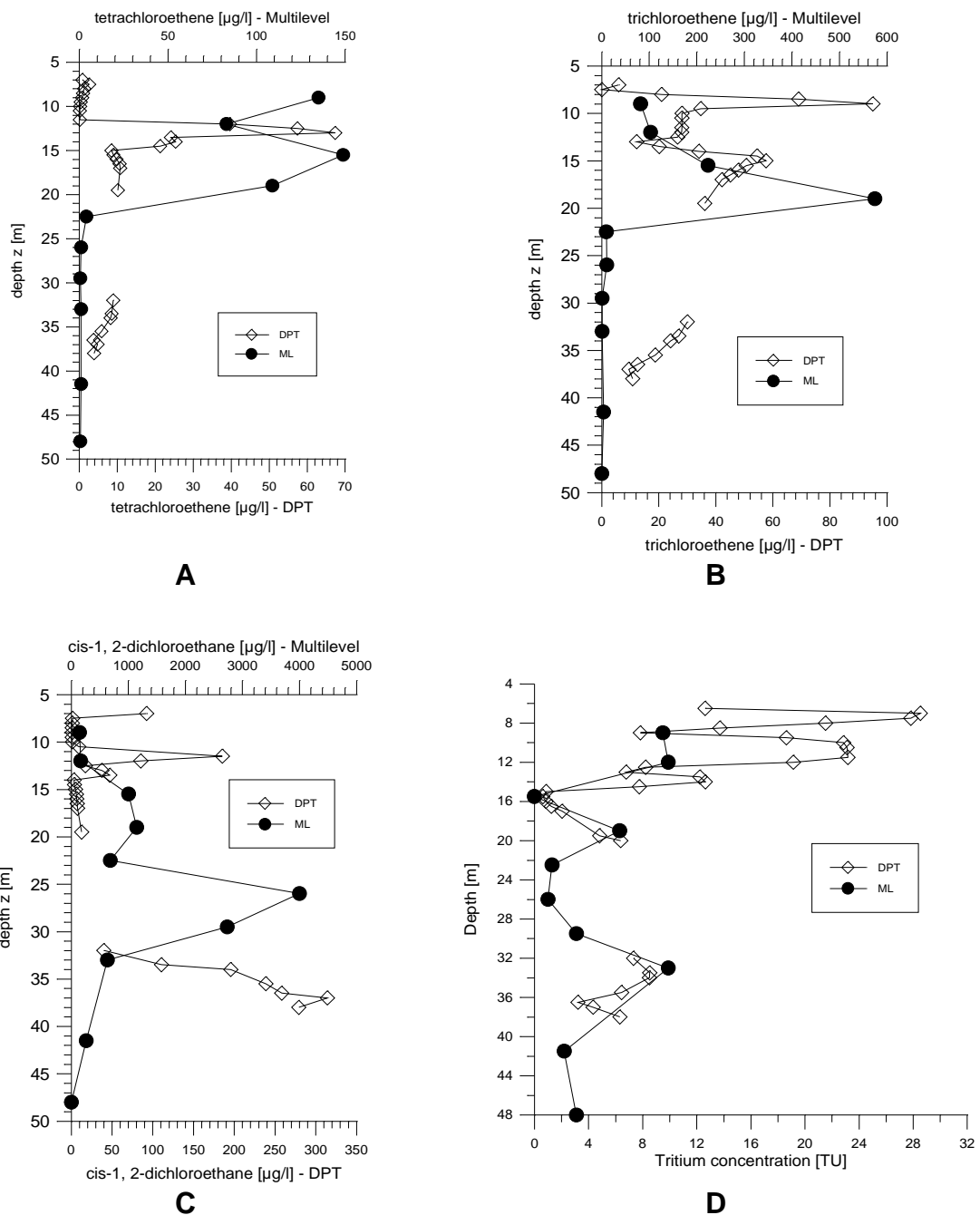
Für jedes Pumpratenverhältnis  $\gamma_b$  wurden zwei Flowmeter Messungen durchgeführt (Abbildung 12), einmal während das Flowmeter aufwärts und einmal während das Flowmeter abwärts durch das Loch bewegt wurde. Der Schnittpunkt der beiden Flow Logs mit der Nulllinie des Impellers (etwa 1 Puls/s durch die Eigenbewegung des Flowmeters im Bohrloch) entspricht der Lage der Wasserscheide  $z(\gamma_b)$  für ein gegebenes Pumpratenverhältnis  $\gamma_b$ . Aus der Abbildung 12 lässt sich der Fehler für die Wasserscheidenposition im Mittel zu 0,74 m abschätzen, wobei alle Fehler kleiner als 1,5 m sind. Beide Bewegungsrichtungen des Flowmeters ergeben die gleiche Position der Wasserscheide  $z(\gamma_b)$ . Die gemessenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die gemessenen Werte aus der Abbildung 12 stimmen recht gut mit denen aus dem Flow Log der oberen Pumpe überein (rechte Seite von Abbildung 11), während die Bestimmung der Wasserscheidenposition aus dem Flow Log der unteren Pumpe (linker Teil der Abbildung 11) weniger gute Übereinstimmung liefert.



**Abbildung 12:** Mit der Methode der gekreuzten Flow Logs bestimmte Lage der Wasserscheide für  $\gamma_b = 0,063$  (A),  $\gamma_b = 0,19$  (B),  $\gamma_b = 0,35$  (C),  $\gamma_b = 0,84$  (D) (aus Rapp et al. (1998))

Die schlechtere Übereinstimmung zwischen gemessener Wasserscheidenposition  $z(\gamma_b)$  und der aus dem Flow Log der unteren Pumpe bestimmten Wasserscheidenposition kann folgende Gründe haben: zum einen kann der Wasserfluss im Bohrloch durch das Flowmeter Kabel oder durch die Pumpenrohre der unteren Pumpe gestört werden. Zum anderen konnte, bedingt durch die Pumpenrohre bei dem Flow Log der unteren Pumpe, kein Zentrierer verwendet werden (Hufschmied (1983)). Dadurch ist es möglich, dass die Messsonde bei der Messfahrt in den Randbereich des Bohrlochs gerät, wo im Allgemeinen die Strömungsgeschwindigkeit

erniedrigt ist. Dieser Effekt ist möglicherweise ursächlich für den Abfall des Impeller-Signals zwischen -15 m und -16 m im Flow Log der unteren Pumpe (Abbildung 11).



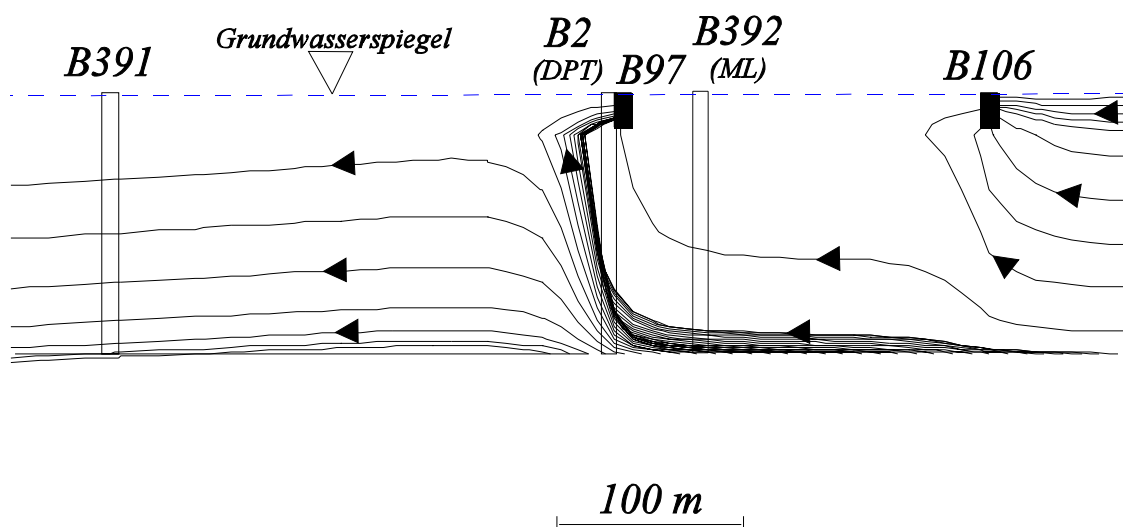
**Abbildung 13:** Vertikales Konzentrationsprofil von Tetrachlorethen (A), Trichlorethen (B), cis-1, 2-Dichlorethan (C) und Tritium (D) am Multilevel Brunnen B392 (direkt gemessen) und an der vollverfilterten Messstelle B2 (gemessen mit DPT) (aus: Rapp et al. (1998))

Aus diesen Gründen wird im Folgenden angenommen, dass das Flow Log der oberen Pumpe realistischere Werte für die Wasserscheidenlage ergeben. Es wurde daher nur das Flow Log der oberen Pumpe für die folgenden Auswertungen benutzt.

### 2.2.5 Vertikale Konzentrationsverteilungen

Die Abbildungen 13A - C zeigen die vertikale Konzentrationsverteilung der mit der DPT in der Messstelle B2 gemessenen chlorierten Kohlenwasserstoffe im Vergleich mit Proben vom Multilevelbrunnen B392 (50 m entfernt). Die Messstellen befinden sich etwa 250 und 200 m im Abstrom der Schadstoffquelle lokalisiert (Abbildung 9).

Die Proben aus der Messstelle B2 wurden für die sechs Pumpratenverhältnisse  $\gamma_b = 0, 0,063, 0,19, 0,35, 0,84$  und  $\gamma_b = 1$  genommen. Die sechs gemessenen Konzentrationen  $C_b(\gamma_b)$  wurden durch verschiedene Funktionen interpoliert. Doch konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, insbesondere konnten die Nebenbedingungen in Abschnitt 2.1 nicht zufriedenstellend erfüllt werden. Die besten Ergebnisse lieferte eine Spline-Funktion als Interpolation der gemessenen Konzentrationen. Aus diesem Grund wurden die Interpolationsfunktionen der gemessenen Konzentrationen  $C_b$  und  $C_t$  ausgehend von der Spline-Funktion numerisch diskretisiert und unter Beachtung der Nebenbedingungen in solcher Weise modifiziert, dass alle Nebenbedingungen erfüllt waren. Für den Bereich zwischen den Filterstrecken kann keine Konzentrationen rekonstruiert werden.



**Abbildung 14:** Querschnitt durch das Gebiet entlang der Linie in Abbildung 9 mit berechneten Bahnlinien. Die durchschnittliche Grundwassergeschwindigkeit ist etwa 40 m/a. Die Pumpaktivitäten am Sanierungsbrunnen B106 führen dazu, dass das Wasser, welches an B2 und B392 gefördert wird, das Einzugsgebiet des B106 umströmen muss. (verändert nach Schäfer et al., 1995).

Die mit der DPT bestimmten vertikalen Profile der chlorierten Kohlenwasserstoffe haben den gleichen qualitativen Verlauf wie die Konzentrationsprofile am Multilevelbrunnen B392. Allerdings differieren die absoluten Konzentrationen um etwa eine Größenordnung voneinander. Die Ursache hierfür dürfte sein, dass die beiden

Messstellen nicht in direkter Nachbarschaft zueinander stehen. Möglicherweise haben B2 und B392 unterschiedliche horizontale Positionen relativ zum Zentrum der Schadstofffahne (B2 liegt wahrscheinlich weiter am Rand der Schadstofffahne, vergleiche Abbildung 9). Eine andere mögliche Ursache für die absolut voneinander abweichenden Messwerte ist, dass bei der Probenahme am B392 die Verdünnung nur eine untergeordnete Rolle spielt, während bei der Probenahme mit der DPT an B2 stärkere Verdünnung auftreten kann. Dieser Effekt wird in Abschnitt 2.3.5 noch eingehender diskutiert werden. Möglicherweise spielt auch Abbau der chlorierten Kohlenwasserstoffe eine Rolle für die beobachteten Unterschiede in den Konzentrationen, doch liegen hierfür keine Untersuchungen vor.

Aus den Abbildungen 13A - C kann man erkennen, dass sich Tetrachlorethen und Trichlorethen hauptsächlich im oberen Teil des Aquifers befinden, während cis-1,2-Dichlorethan eher im unteren Teil des Aquifers gefunden wird. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte bislang nicht gefunden werden. Möglicherweise ist der untere Teil des Aquifers stärker reduzierend oder aber die verschiedenen Schadstoffe wurden zu unterschiedlichen Zeiten in den Aquifer gegeben.

In Abbildung 13D ist die mit der DPT bestimmte Tritiumkonzentration zusammen mit der im Multilevel B392 direkt gemessenen Tritiumkonzentration aufgetragen. Zwischen diesen beiden Kurven ist die Übereinstimmung sehr gut. Die Konzentrationen für Tritium sind allerdings eher klein, mit Ausnahme der ersten Meter. Es sind zwar zwei Peaks zu erkennen, aber die Konzentrationen sind wesentlich kleiner, als es nach der auf radioaktiven Zerfall korrigierten Eintragsfunktion von Tritium zu erwarten wäre (vergleiche Abschnitt 1.3.1). Die Erklärung hierfür liefert eine numerische Simulation des Gebietes (*Schäfer et al. (1995)*).

Abbildung 13 zeigt, dass die Bahnlinien in der Nähe der Messstellen B2 und B392 stark durch das Pumpen an B106 beeinflusst sind. Das Wasser, welches an B2 und B392 gefördert wird, hat daher eine größere mittlere Verweilzeit im Aquifer, als es ohne die Pumpaktivitäten von B106 haben würde. Daher ist es zum einen wesentlich älter und zum anderen sind die Tritium Peaks durch Verdünnung verkleinert. Mit dieser Erklärung lässt sich der Peak bei 34 m als Wasserstoffbombenpeak der sechziger Jahre deuten. Der kleinere Peak etwa 19 m ist dann vermutlich durch den kleineren Anstieg der Tritiumkonzentration im Niederschlag im Jahr 1975 begründet.

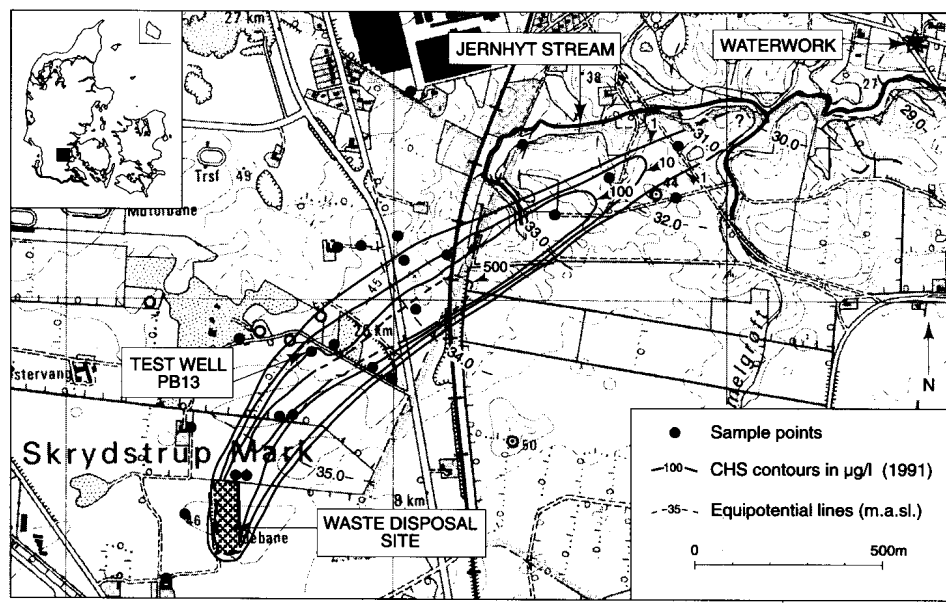
## 2.3 Fallstudie Skrydstrup

Eine weitere Fallstudie für die DPT, die zu wesentlich aussagekräftigeren Ergebnissen führte, wurde in einem Aquifer bei Skrydstrup, Dänemark durchgeführt. Messungen mit der DPT wurden mit Messungen an einem nur wenige Meter entfernten Multilevelbrunnen und der separation pumping technique verglichen (Abschnitt 2.1). Zur Bestimmung der Position der Wasserscheide wurden das Impeller Flowmeter, die Methode der gekreuzten Flow Logs und das heat pulse Flowmeter eingesetzt und die Ergebnisse miteinander verglichen.



### 2.3.1 Untersuchungsgebiet

Der untersuchte Aquifer befindet sich im westlichen Teil von Dänemark, 2 - 3 km südwestlich von Vojens (Abbildung 15). Er ist in *Nilsson et al. (1995b)* beschrieben. Das Aquifermaterial besteht hauptsächlich aus Sand und Kies, stellenweise durchsetzt von Tonlinsen von wenigen Metern Mächtigkeit. Der Aquifer wird nach unten durch einen Aquitard in einer Tiefe von 15 - 45 m abgeschlossen. Die Grundwasserfließgeschwindigkeit beträgt etwa  $6 \cdot 10^{-6}$  -  $9 \cdot 10^{-6}$  m/s mit einem hydraulischen Gradienten von 1,2 - 2,8 ‰. Die hydraulische Leitfähigkeit beträgt etwa  $0,1 \cdot 10^{-4}$  -  $9 \cdot 10^{-4}$  m/s.



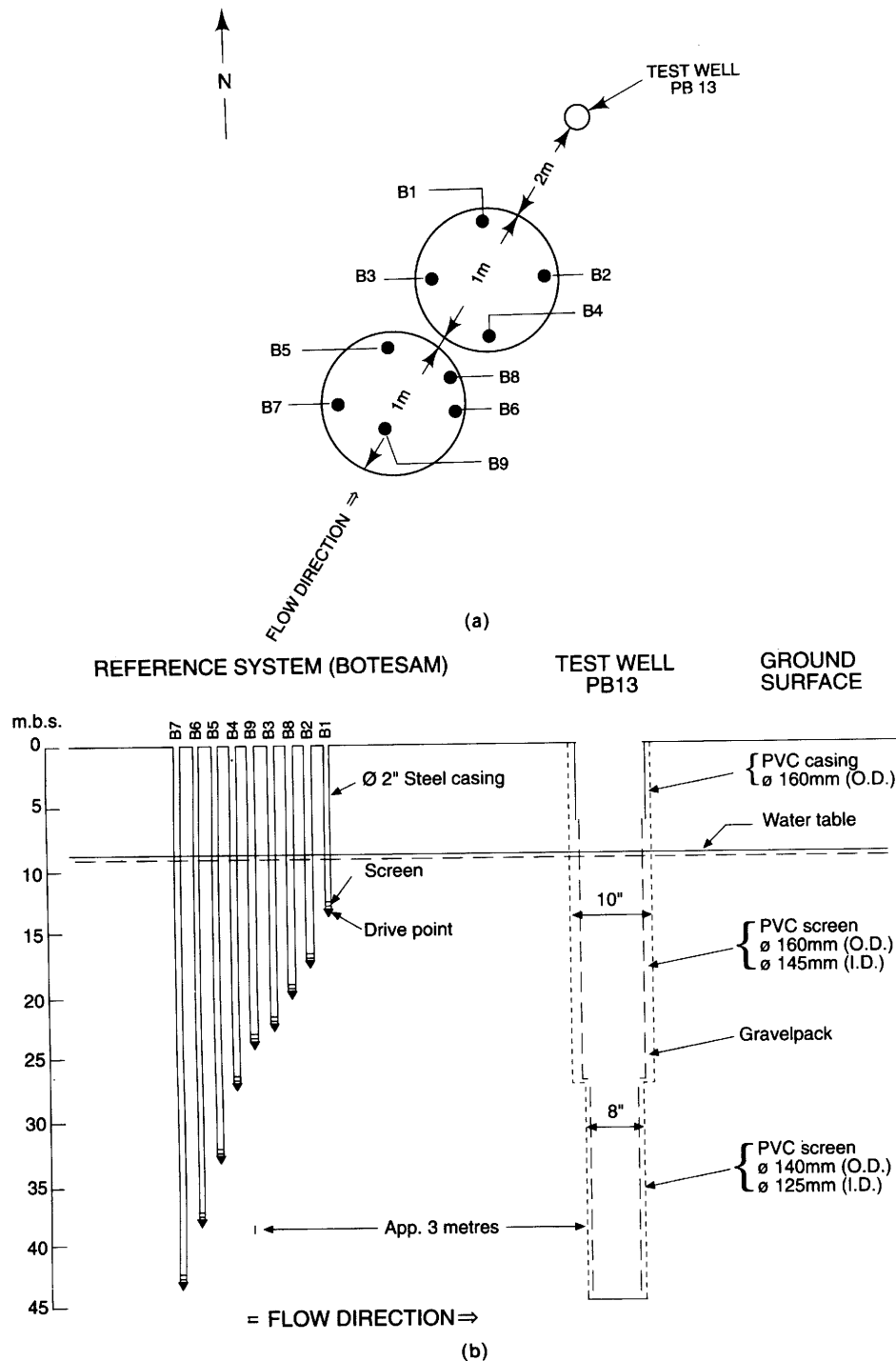
**Abbildung 15:** Topographische Karte des Untersuchungsgebietes Skrydstrup mit Linien gleicher Konzentration der Summe von TCA und TCE für das Jahr 1991. Von der Schadstoffquelle erstreckt sich die Schadstofffahne nach Nordosten in Richtung der Wasserwerke in Vojens. Die Vergleichsstudie der DPT mit der separation pumping technique und den Multilevel-Messungen wurde an der Grundwassermessstelle PB13 in der Nähe der Schadstoffquelle durchgeführt (aus *Nilsson et al (1995b)*).

### 2.3.2 Schadstofffahnenbeschreibung

Durch Ablagerung von undichten Fässern mit Lösungsmitteln gelangten große Mengen von 1,1,1-Trichlorethan (TCA) und Trichlorethen (TCE) in den Untergrund. Die sich daraus entwickelnde Schadstofffahne erstreckt sich etwa 1500 m nach Nordosten und gefährdet die Wasserwerke in Vojens.

### 2.3.3 Experimentdurchführung

Die zur Verfügung stehende Anlage (Abbildung 16) ist für einen Vergleich der DPT mit etablierten Techniken wesentlich besser geeignet als die aus Abschnitt 2.2. Hier ist



**Abbildung 16:** Das Beprobungssystem in Skrydstrup, Dänemark. (a) Draufsicht, (b) Seitenansicht. Das System besteht aus der 44,5 m tiefen vollverfilterten Grundwassermessstelle PB 13 („test well“) und dem Multilevelbrunnen mit den neun Einzelbrunnen B1 bis B9 („reference system“). Der Abstand zwischen PB 13 und dem Multilevelbrunnen beträgt etwa 2 m. B1 bis B9 haben kurze Filterstrecken von etwa 0,5 m. Bei 27 m verringert sich der Durchmesser der Grundwassermessstelle PB 13 um 20 mm. Die DPT-Messungen wurden in der test well PB 13 vorgenommen und mit den Messungen am Multilevelbrunnen verglichen (aus: *Nilsson et al (1995b)*)

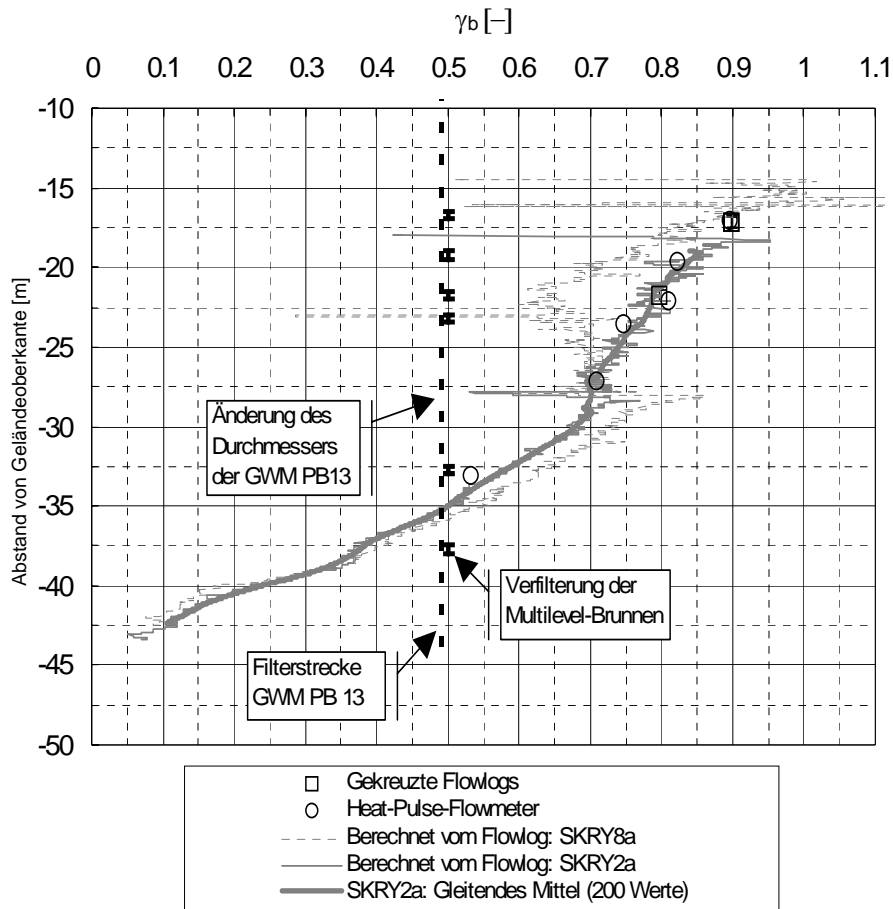
eine vollverfilterte Messstelle in unmittelbarer Nachbarschaft eines Multilevelbrunnens realisiert, an dem in neun verschiedenen Teufen Proben genommen werden können. Das System besteht aus der 44,5 m tiefen vollverfilterten Grundwassermessstelle PB 13 („test well“) und dem Multilevelbrunnen mit den neun Einzelbrunnen B1 bis B9 („reference system“). Der Abstand zwischen PB 13 und dem Multilevelbrunnen beträgt etwa 2 m. B1 bis B9 weisen jeweils sehr kurze Filterstrecken von etwa 0,5 m auf. Der Durchmesser der Grundwassermessstelle PB 13 verringert sich bei etwa 27 m unter Geländeoberkante um 20 mm. Die DPT-Messungen und die Messungen mit der separation pumping technique wurden in der test well PB 13 vorgenommen und mit den Multilevel-Messungen verglichen.

Der prinzipielle Experimentaufbau erfolgte wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Die Beprobung der Multilevelbrunnen erfolgte mit einer Tauchpumpe (Grundfos MP1) oder mit hydraulischen Pumpen (Abschnitt 1.4). Es wurde versucht, die Messstellen des Multilevelbrunnen mit dem Dreifachen des Bohrlochvolumens zu spülen, was aber stellenweise aufgrund des geringen Flusses nicht möglich war.

Vor Aufnahme der Messungen wurde die Grundwassermessstelle PB13 etwa 24 h mit einer Pumprate von etwa 8 m<sup>3</sup>/h gespült. Zu Beginn des Experimentes wurde mit einer Pumpe Flow Logs mit dem Impeller Flowmeter aufgenommen und zwar einmal mit der Gesamtpumprate bei der Probenahme (SKRY8a: etwa 7 m<sup>3</sup>/h) und einmal bei einer höheren Pumprate (SKRY2a: 9,6 m<sup>3</sup>/h). Während dieser Arbeiten wurde das Referenzsystem beprobt. Im Anschluss wurden beide Pumpen eingebaut und das Heat Pulse Flowmeter installiert. Für jedes Pumpratenverhältnis wurde das Heat Pulse Flowmeter auf die gewünschte Teufe eingestellt und dann die beiden Pumpraten unter Konstanthaltung der Gesamtpumprate so eingestellt, dass eine Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Danach wurde mit der kleinen Probenahmepumpe (Grundfos MP1) die Probenahme für die separation pumping technique durchgeführt. Im Anschluss wurde das Heat Pulse Flowmeter und die kleine Pumpe entfernt und die beiden großen Pumpen für die DPT beprobt. Jede Probenahme bestand aus der Messung der Feldparameter Leitfähigkeit, Sauerstoffkonzentration und Temperatur sowie anschließend die Abfüllung der Probenahmebehälter für die Analyse der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Während des ganzen Vorgangs wurden die Flussmessgeräte laufend kontrolliert und die gemessenen Flüsse protokolliert. Nach Abschluss aller Probenahmen an der PB13 wurde das Referenzsystem ein zweites Mal beprobt (ohne die Messung der Feldparameter).

#### 2.3.4 Bestimmung der Position der Wasserscheide

Bei diesem Experiment wurde die Position der Wasserscheide aus dem Impeller Flow Log berechnet, sowie mit dem Heat Pulse Flowmeter und der Methode der gekreuzten Flow Logs direkt gemessen (vergleiche Abschnitt 2.1).

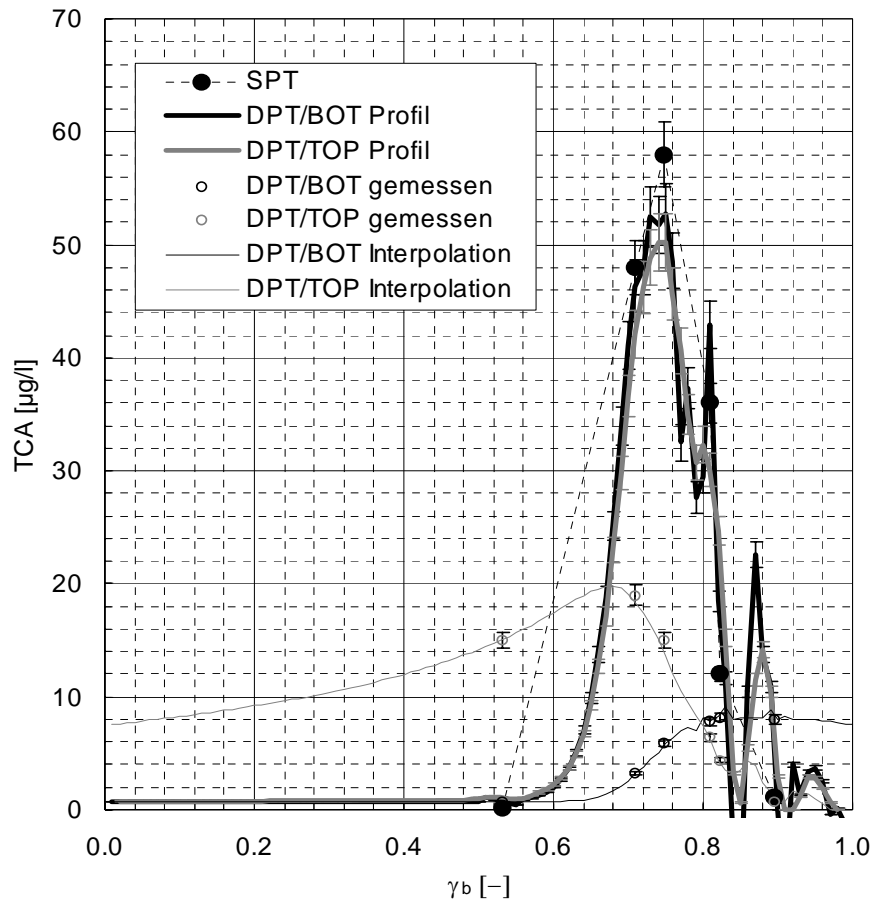


**Abbildung 17:** Vergleich der Bestimmung der Wasserscheidentiefe mit dem Heat Pulse Flowmeter, der Berechnung aus dem Impeller Flow Log und der Methode der gekreuzten Flow Logs. Zusätzlich sind die Verfilterungen der PB 13 und der in dieser Arbeit beprobten Multilevelbrunnen aufgetragen.

Einen Vergleich der Ergebnisse dieser drei Methoden ist in Abbildung 17 gezeigt. Wird  $\gamma_b$  durch die gemessenen Flüsse bestimmt, kann der Fehler von  $\gamma_b$  aus den Fehlern der Flussmessungen von etwa  $0,05 \text{ m}^3/\text{h}$  (das ist die Abschätzung aus den statistischen Schwankungen der Flussmessungen) mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung zu maximal  $0,01$  abgeschätzt werden. Bei der Messung von  $\gamma_b$  durch das Impeller Flowmeter ist der Fehler von  $\gamma_b$  größer und abhängig von  $z$  (vergleiche Abbildung 17). Die Standardabweichung der Rohdaten vom gleitenden Mittel ist im Mittel  $0,02$ , dürfte aber für große  $z$  höher sein. Der Fehler von  $z$  ist  $10 - 20 \text{ cm}$  für die Bestimmung mit dem Heat Pulse Flowmeter (*Nilsson et al. (1995a)*), für die Berechnung vom Flow Log deutlich besser (Abschätzung:  $2 \text{ cm}$ ) und abhängig vom Flow Log für die Methode der gekreuzten Flowlogs (vergleiche Abschnitt 2.2.4).

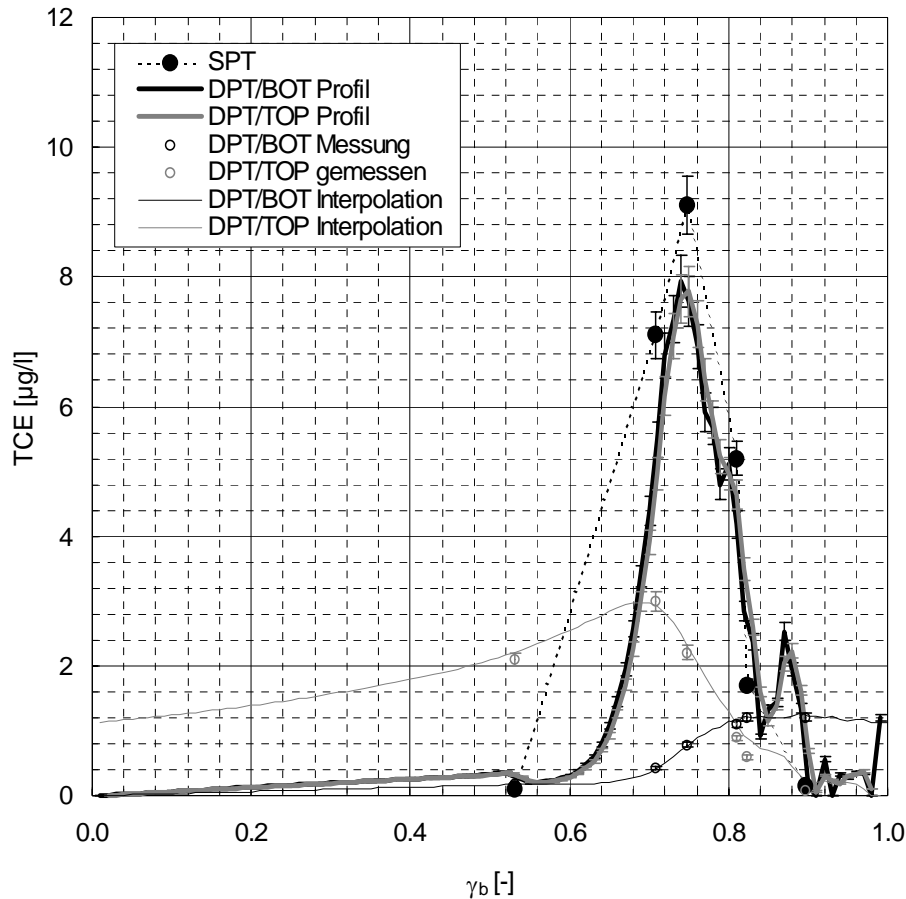
Mit dem Heat Pulse Flowmeter wird die Position der Wasserscheide direkt gemessen. Nach der Methode der gekreuzten Flow Logs konnten nur im oberen Teil der Messstelle Messungen durchgeführt werden, da der kleinere Durchmesser der Messstelle unter  $28 \text{ m}$  (vergleiche Abbildung 16) einen Einsatz eines Flowmeters zusammen mit zwei Pumpen nicht erlaubte. Für beide Messpunkte ist der Fehler der

mit der Methode der gekreuzten Flow Logs bestimmten Wasserscheidenposition unter 0,35, was im Rahmen der Darstellungsgenauigkeit der Abbildung 17 liegt. Beide Messpunkte liegen nahe an den mit dem Heat Pulse Flowmeter bestimmten Werten.



**Abbildung 18:** Vergleich der TCA-Profile von separation pumping technique (SPT), DPT/BOT (untere Pumpe) und DPT/TOP (obere Pumpe) in Abhängigkeit des Pumpratenverhältnisses  $\gamma_b$ . Zusätzlich aufgetragen sind die Messwerte an den großen Pumpen und deren Interpolation für die DPT. Die Interpolation muss dabei die Nebenbedingungen in Abschnitt 2.1 berücksichtigen. Eine Folge davon ist der Verlauf  $C_t(\gamma_b) \sim 1/(1-\gamma_b)$  für den Bereich  $0 < \gamma_b < 0,5$  (vergleiche Gleichung (29)) und die zusätzlichen - kleineren - Peaks an der rechten Flanke des Hauptpeaks.

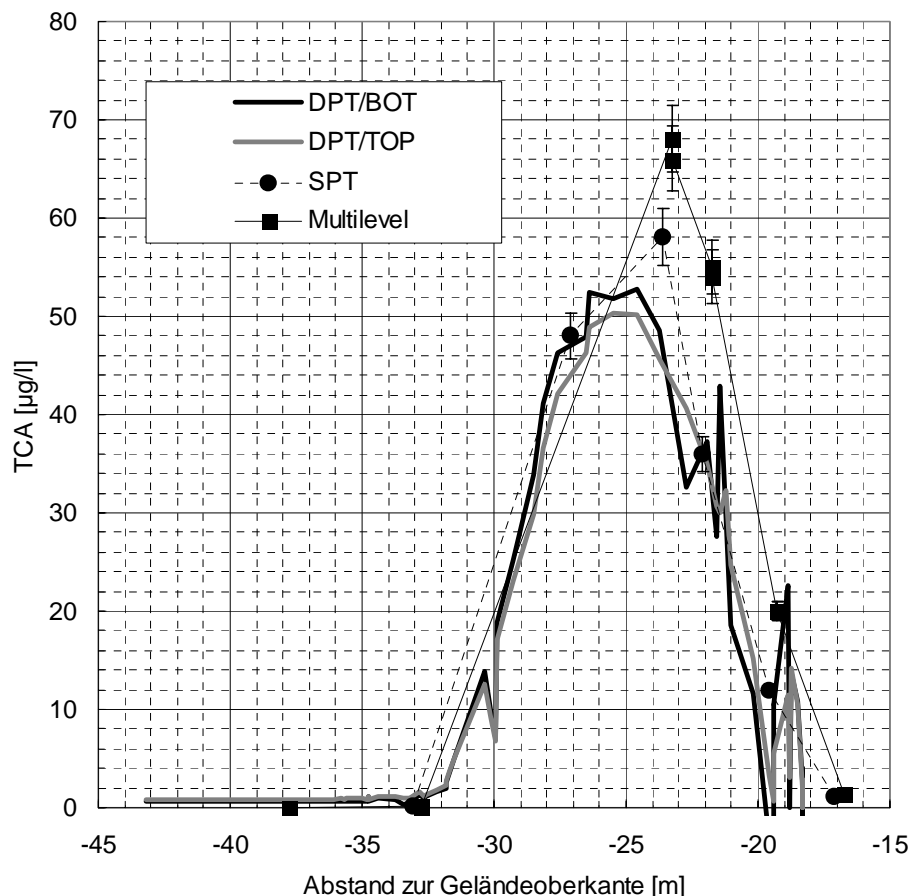
Für die Berechnung aus dem Impeller Flow Log standen zwei Flow Logs zur Verfügung: SKRY2a und SKRY8a. Beide Flow Logs rauschen stark und wurden daher durch ein gleitendes Mittel über 200 Messwerte interpoliert (in Abbildung 17 ist diese Interpolation nur für SKRY2a gezeigt). Für die Abbildung 17 wurde zuerst SKRY8a verwendet, da hier nur die obere Pumpe in Betrieb war und da die Pumprate dieselbe wie die Gesamtpumprate während der Probenahme war (vergleiche die Diskussion in Abschnitt 2.2.4 bezüglich der Wahl des Flow Logs zur Bestimmung der Wasserscheidenposition). Das Impeller Flow Log wurde auf die unterschiedlichen Bohrlochradien und auf das Blank Flow Log korrigiert.



**Abbildung 19:** Vergleich der TCE-Profile von separation pumping technique (SPT), DPT/BOT (untere Pumpe) und DPT/TOP (obere Pumpe) in Abhängigkeit des Pumpratenverhältnisses  $\gamma_b$ . Zusätzlich aufgetragen sind die Messwerte an den großen Pumpen und deren Interpolation für die DPT. Die Interpolation muss dabei die Nebenbedingungen in Abschnitt 2.1 berücksichtigen. Eine Folge davon ist der Verlauf  $C_t(\gamma_b) \sim 1/(1-\gamma_b)$  für den Bereich  $0 < \gamma_b < 0,5$  (vergleiche Gleichung (29)) und die zusätzlichen - kleineren - Peaks an der rechten Flanke des Hauptpeaks.

Das Flow Log SKRY8a in Abbildung 17 zeigt einen leichten Abfall bei  $z \approx -25$  m bei  $\gamma_b \approx 0,7$ , was nicht glaubhaft ist, da es bedeuten würde, dass hier Wasser in den Aquifer zurückfließt. Wodurch es zu diesen Fehlsignalen kam ist nicht klar. Möglicherweise störten hier seitliche Zuflüsse die Messung. Die unbefriedigende Übereinstimmung zwischen der Berechnung aus dem Impeller Flow Log SKRY8a einerseits und der Bestimmung mit dem Heat Pulse Flowmeter beziehungsweise der Methode der gekreuzten Flowlogs andererseits ist durch den "toten Bereich" zwischen 21 m und 28 m und dem Abfall des Flow Logs bei etwa  $z \approx -25$  m verursacht. Für die weitere Auswertung wurde daher das Flow Log SKRY2a (Gesamtpumprate =  $9,6 \text{ m}^3/\text{h}$ ) verwendet, welches monoton ansteigt. Da die obere Pumpe im verfilterten Bereich installiert war, besteht Unklarheit über das Maximalsignal des Impeller Flowmeter, welches der gesamte von der oberen Pumpe erzeugte Fluss verursacht (vergleiche Gleichung (40) in Abschnitt 2.1). Durch Variation des der Messung unzugänglichen

Maximalsignals des Flowmeters am Wasserspiegel (vergleiche Abschnitt 2.1) ist es möglich, die aus dem Flow Log berechnete  $z(y_b)$ -Kurve in Übereinstimmung mit allen anderen Werten der mit dem Heat Pulse Flowmeter, beziehungsweise der Methode der gekreuzten Flow Logs bestimmten Position der Wasserscheide zu bringen. Dabei zeigte sich, dass das Maximalsignal des Flowmeters gerade gleich dem höchsten gemessenen Signal entspricht, dass also der gesamte von der oberen Pumpe erzeugte Fluss noch von dem Flowmeter erfasst worden ist.



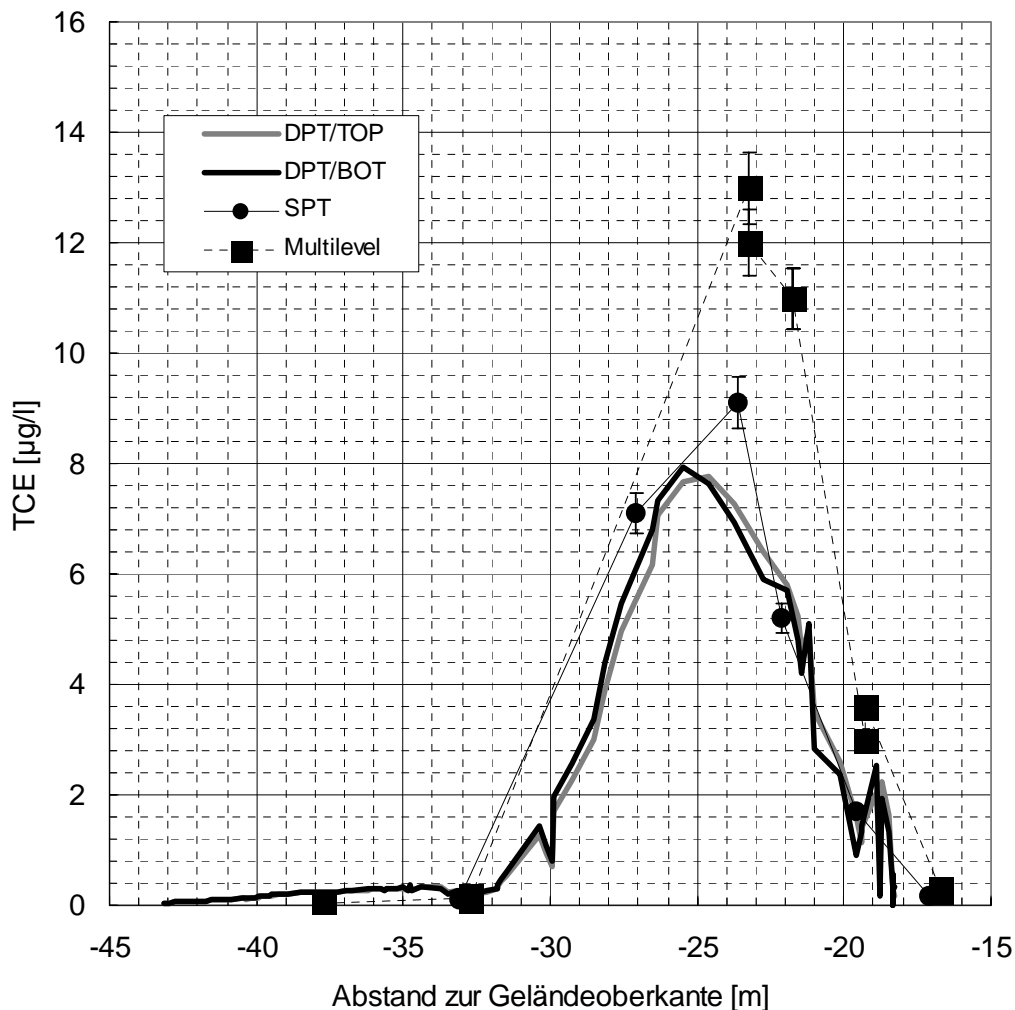
**Abbildung 20:** Vergleich der durch DPT, separation pumping technique und Multilevelbrunnen bestimmten vertikalen TCA-Profile.

Insgesamt ergibt sich für die drei verschiedenen Methoden eine gute Übereinstimmung. Durch Kombination der Berechnung aus dem Flow Log und der Methode der gekreuzten Flow Logs ist damit eine Möglichkeit gegeben, mit einem ungeeichten Impeller Flowmeter - dem einfachsten Instrument zur Bestimmung der Position der Wasserscheide - die Funktion  $z(y_b)$  kontinuierlich zu bestimmen.

### 2.3.5 Vertikale Konzentrationsverteilungen

In den Abbildungen 18 und 19 sind die TCA- und TCE-Konzentrationen in Abhängigkeit

vom Pumpratenverhältnis  $\gamma_b$  aufgetragen. Gezeigt sind die Messungen an den beiden großen Pumpen, die Interpolation dieser Messungen, die daraus berechneten DPT-Profile und die mit der separation pumping technique bestimmten Konzentrationen. Ebenfalls eingezeichnet sind die Messfehler, die zu 5 % abgeschätzt wurden. Für die DPT sind keine Fehler angegeben, da diese durch die Interpolation nur bedingt abzuschätzen sind.

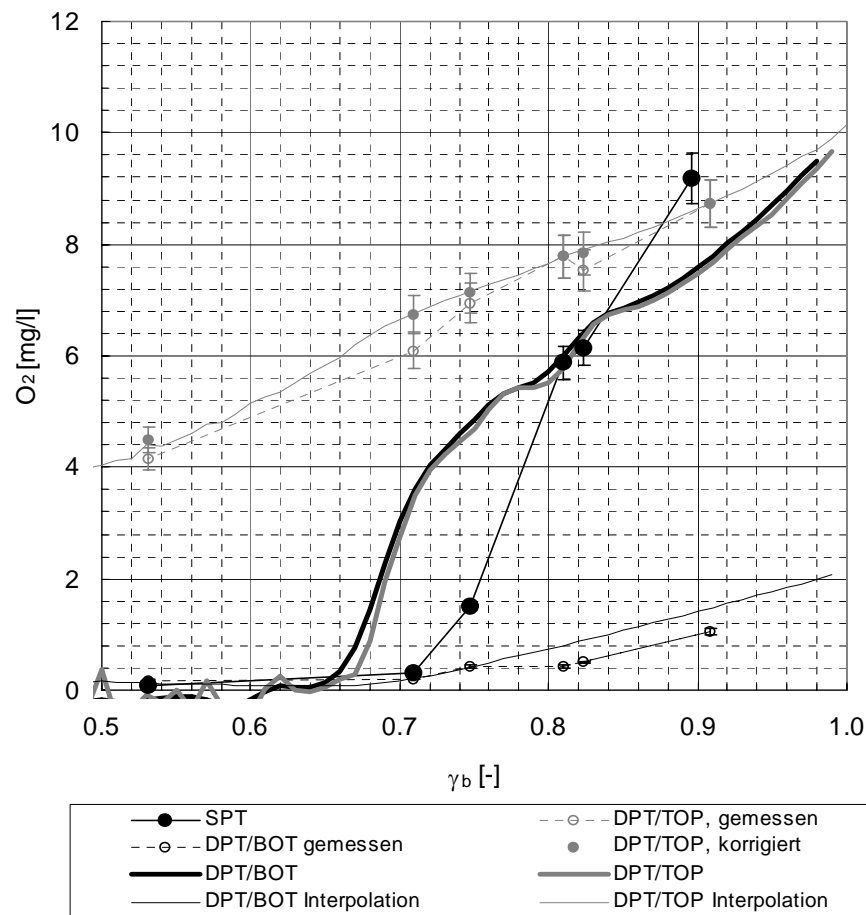


**Abbildung 21:** Vergleich der durch DPT, separation pumping technique und Multilevelbrunnen bestimmten vertikalen TCE-Profile.

Die DPT führt zu etwas geringeren Messwerten als die separation pumping technique. Bei  $\gamma_b \approx 0,8$  und  $\gamma_b \approx 0,87$  findet die DPT zwei weitere kleinere Peaks. Diese Peaks sind eine Folge der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Nebenbedingungen. Es ist nicht möglich, eine Interpolation der Messwerte zu finden, die gleichzeitig die Nebenbedingungen in Abschnitt 2.1 erfüllt und die keine Nebenpeaks im berechneten Konzentrationsprofil verursacht. Die Abweichungen zwischen den Konzentrationsprofilen von oberer und



unterer Pumpe resultieren aus numerischen Rundungsfehlern. Es ist prinzipiell möglich eine bessere Übereinstimmung zu erreichen durch eine feinere Diskretisierung von  $\gamma_b$ . Die Rechnungen wurden mit einer Diskretisierung von  $\Delta\gamma_b = 0,01$  durchgeführt.



**Abbildung 22:** Sauerstoff-Profil in Abhängigkeit des Pumpratzenverhältnisses

Mit der Zuordnung von  $\gamma_b$  zur Wasserscheidenposition ist es nun möglich die vertikalen Konzentrationsprofile zu berechnen und sie mit den Daten vom Multilevelbrunnen zu vergleichen. Die Ergebnisse zeigen die Abbildungen 20 und 21. Durch die Nichtlinearität der  $z(\gamma_b)$ -Kurve ist das Bild des TCA/TCE-Peaks nun leicht verändert. Der Hauptpeak erscheint nun breiter und die durch die DPT berechneten Nebenpeaks an der rechten Seite vom Hauptpeak sind wesentlich schmaler. Separation pumping technique und DPT ergeben ein nahezu identisches Konzentrationsprofil (DPT etwas geringere Werte), wogegen die gemessenen Konzentrationen am Multilevelbrunnen systematisch höher liegen.

Der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen separation technique und DPT auf der einen Seite und den Multilevel-Messungen auf der anderen Seite ist vermutlich, dass die Konzentrationen am Multilevelbrunnen volumengewichtet sind, während es sich bei den durch separation pumping technique und DPT bestimmten

Konzentrationen um flussgewichtete Konzentrationen handelt. Wenn etwa einer der Multilevelbrunnen in einer Zone geringerer Durchlässigkeit liegt bei gleichzeitig hohen Konzentrationen, wird das Wasser, welches an den Pumpen bei der separation pumping technique beziehungsweise DPT gefördert wird, diese Zone größtenteils umgehen. Der in der gering durchlässigen Zone verfilterte Multilevelbrunnen wird aber das Wasser aus dieser gering durchlässigen Zone fördern. Generell ist der Vergleich volumen- und flussgewichteter Konzentrationen in inhomogenen Aquiferen problematisch. Ob die Hypothese, dass die Unterschiede der in Skrydstrup gemessenen Konzentrationen durch die Volumen- beziehungsweise Flussmittelung verursacht ist, quantitativ haltbar ist, wird derzeit mit einem numerischen Modell überprüft (Guetling (1999)).

Das Sauerstoff-Profil wurde im Prinzip auf die gleiche Weise gemessen. Für dieses Profil entstand eine Komplikation: die gemessenen Konzentrationen der oberen Pumpe erfüllen nicht die Ungleichung (39). Die dafür verantwortlichen Messpunkte liegen zu eng zusammen, als dass ein nicht monotoner Verlauf von  $C_t(\gamma_b)$  als Ursache dafür wahrscheinlich wäre. Es konnte auch keine Interpolation von  $C_t(\gamma_b)$  gefunden werden, der alle Nebenbedingungen in Abschnitt 2.1 erfüllt hätte. Die gemessene Konzentrationsfolge an der oberen Pumpe führt zwangsläufig zu negativen Konzentrationen im berechneten Konzentrationsprofil.

Im Fall des  $O_2$ -Profils war allerdings nur eine sehr kleine Änderung der gemessenen Konzentrationen nötig, um diese auswertbar zu machen. Die Werte von 7,53, 6,95, 6,09 und 4,15 mg/l mussten um 0,31, 0,18, 0,66 und 0,35 mg/l geändert werden. Dies entspricht einer relativen Änderung von etwa 4, 3, 11 und 8 %. Der Messfehler bei einer  $O_2$ -Messung hängt vom Wasserfluss um die Messsonde ab. Er liegt bei etwa 1 % für eine Anströmgeschwindigkeit von 18 cm/s und bei etwa 10 % für eine Anströmgeschwindigkeit von etwa 3 cm/s (WTW (1994)). Die Anströmgeschwindigkeit für die  $O_2$ -Messung bei der DPT-Messung lagen alle bei zwischen 3,1 und 8,3 cm/s, so dass man von Messfehlern zwischen 5 bis 10 % ausgehen muss. Das Nichterfüllen der Ungleichung (39) durch die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen kann damit einfach eine Folge der großen Messfehler sein. Die Anströmgeschwindigkeiten bei der  $O_2$ -Messung am Referenzsystem waren in der Regel noch deutlich geringer, was bei dem Vergleich der verschiedenen Probenahmesysteme anhand des  $O_2$ -Profils berücksichtigt werden muss. Allerdings besteht für diese Probenahmemethoden keine Chance auf Erkennung eines solchen in der Probenahmeteknik begründeten Artefaktes.

In Abbildung 22 sind die  $O_2$ -Konzentrationen gegen das Pumpratenverhältnis  $\gamma_b$  aufgetragen. Für die obere Pumpe sind die gemessenen Konzentrationen zusammen mit den verschobenen Konzentrationen gezeigt. Die Übereinstimmung zwischen DPT und separation pumping technique ist nicht sehr gut, aber dies ist nicht verwunderlich, da die tatsächlichen Konzentrationen an der oberen Pumpe aufgrund der oben beschriebenen Korrektur und deren Ursache nicht bekannt sind.

### 3 Multitracer-Fallstudien

In diesem Kapitel sollen drei Fallstudien zu Multitraceruntersuchungen vorgestellt werden, anhand derer die in Kapitel 1 eingeführten Methoden angewendet werden sollen.

#### 3.1 Fallstudie Sindelfingen-Stuttgart

Die Mineralquellen Stuttgart sind mit einer Schüttung von etwa 500 l/s das zweitgrößte Mineralwassersystem Europas (*Ufrecht (1994)*). Ihrem Schutz kommt damit eine besondere Bedeutung zu. Die erforderliche Ausweisung eines Schutzgebietes sowie die Abschätzung von Verweilzeiten des Grundwasser im Untergrund wird damit zu einer dringenden Aufgabe.

**Tabelle 2:** Beprobte Messstellen, Probenahmedaten und gemessene SF<sub>6</sub>-Konzentrationen (mo/mm = oberer/mittlerer Muschelkalk, ku = Keuper)

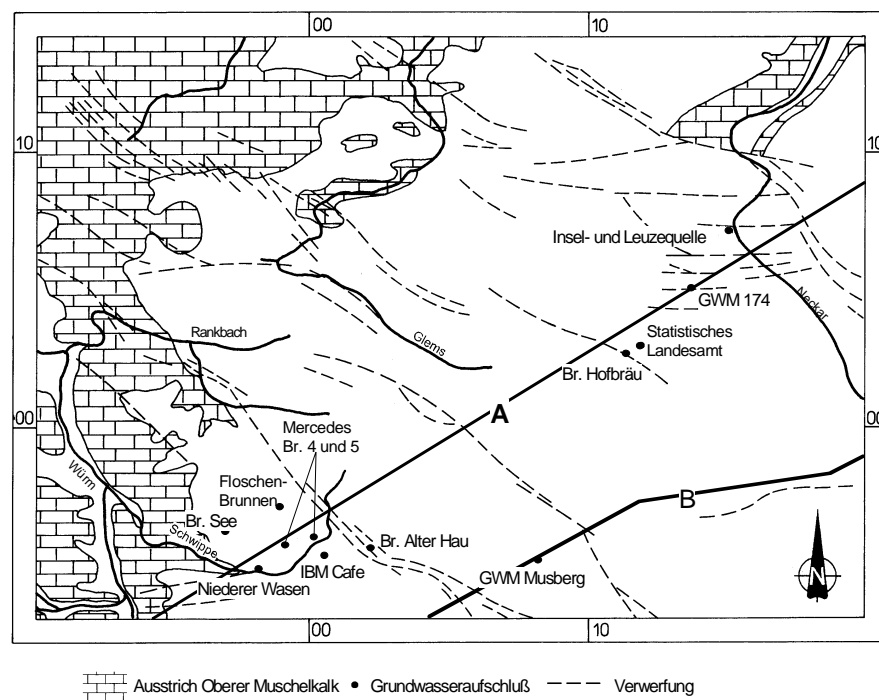
Messstelle	erschlossener Aquifer	Probenahmedatum	SF <sub>6</sub> -Konzentration (fmol/l)
Br. See	mo/mm	28.2.1995	2,16
Br. Niederer Wasen	mo	28.2.1995	2,09
Floschen-Brunnen	mo (Kurzschluss zum ku über Ringraum ist möglich)	16.5.1995	1,53
Br. IBM Café	ku/mo	16.5.1995	n.n. n.n.
Mercedes, Br. 4	mo	13.6.1995	1,49
Mercedes, Br. 5	mo	13.6.1995	1,55 1,59
Br. Alter Hau	mo	25.4.1995	0,43
GWM Musberg	mo/mm	29.3.1995	0,32
Br. Stuttgarter Hofbräu	mo	26.9.1995	0,50 0,52
GWM Statistisches Landesamt	mo	10.1.1995 21.3.1995	0,08 0,14
GWM 174	mo	10.1.1995	n.n.
Leuzequelle	mo	16.5.1995	n.n.
Inselquelle	mo	21.3.1995 16.5.1995	n.n. n.n.

n.n. = nicht nachweisbar; Br. = Brunnen; GWM = Grundwassermessstelle

In verschiedenen Arbeiten wurde versucht das den Mineralquellen zuströmende Grundwasser zu datieren. *Schuhbeck et al. (1994)* versuchten Datierungen mit <sup>3</sup>He.

Dabei zeigte sich, dass das zur Datierung genutzte tritiogene  $^3\text{He}$  von Mantelhelium stark überprägt war, was weitreichende Korrekturen notwendig machte, die die Aussagekraft der Ergebnisse einschränken (Stute (1989)). Göppel (1994), Graf et al. (1994) und Prestel (1994) setzten Tritium mit interpretierbaren Ergebnissen als Datierungstracer ein. Doch ist dabei zu beachten, dass Datierungsaussagen aus Tritium mit Aussagen, die aus gasförmigen Tracern gewonnen werden nur bedingt vergleichbar sind, da Tritium als Bestandteil des Wassers die ungesättigte Bodenzone advektiv überwindet und durch diese signifikant verzögert werden kann (vergleiche Abschnitt 1.6).

Daneben gewannen Schuhbeck et al. (1994) und Göppel (1994) Datierungen aus der Messung des radioaktiven Kryptonisotops  $^{85}\text{Kr}$  im Grundwasser. Die dadurch erhaltenen Datierungen werden in dieser Arbeit diskutiert. Der Aufwand von Probenahme und Messung sowie die Messfehler sind bei der  $^{85}\text{Kr}$ -Methode allerdings sehr hoch (vergleiche Abschnitt 1.3.2)



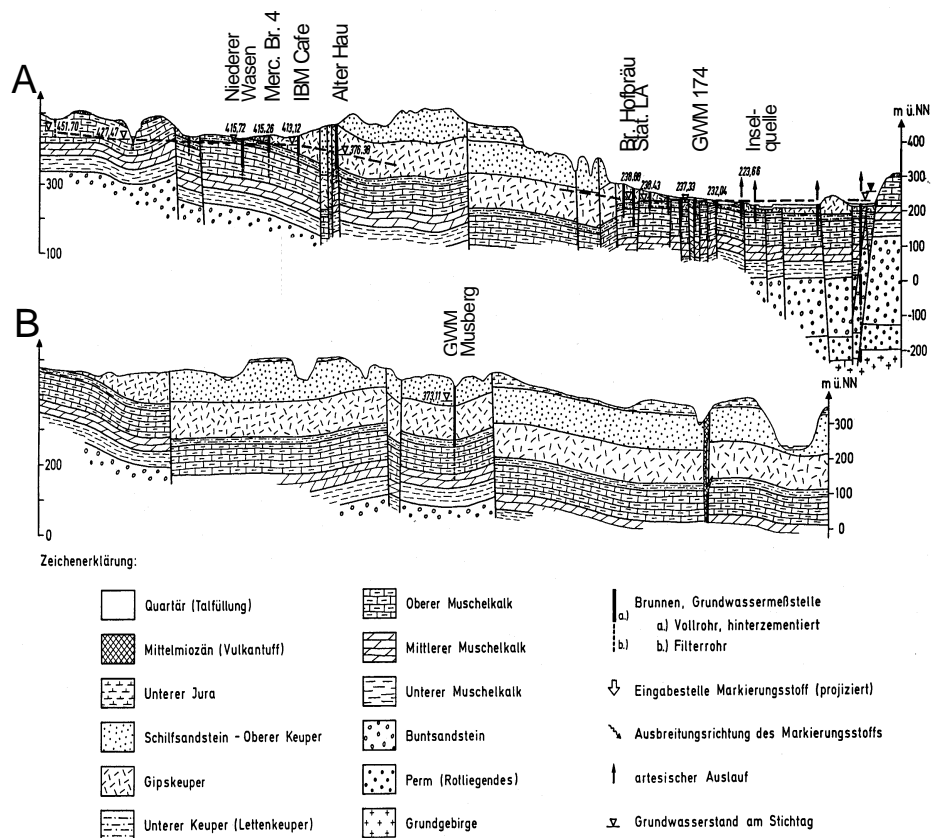
**Abbildung 23:** Geologische Karte des Gebietes Sindelfingen - Stuttgart (Br. = Brunnen, GWM = Grundwassermessstelle, verändert nach Ufrecht, (1994))

Die Konzentrationen der FCKW F-11, F-12 und F-113 im Grundwasser wurden im Rahmen dieser Arbeit an den im Folgenden beschriebenen Aufschlüssen gemessen. Dabei zeigte sich, dass im Untersuchungsgebiet der Abbau dieser Tracer unter anaeroben Bedingungen den Gebrauch als Datierungstracer erschwert (Abschnitt 1.3.4). Für Wasser, welches mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminiert ist, wie es verschiedentlich im Raum Sindelfingen anzutreffen ist, treten Interferenzen im Messsystem auf und behindern damit eine FCKW-Datierung (vergleiche Abschnitt 1.3.4). Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal Grundwasserdatierungen mit Schwefelhexafluorid im Gebiet Sindelfingen - Stuttgart

durchgeführt. Diese Studie ist damit gleichzeitig ein Beispiel für den einfachsten Nutzen, der aus Multitracerstudien gezogen werden kann: da für die verschiedenen Tracer eine Datierung unter bestimmten Bedingungen erschwert oder unmöglich ist, wird durch die simultane Messung mehrerer Tracer die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass mit mindestens einem Tracer die Datierung durchgeführt werden kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind inzwischen in *Fulda und Kinzelbach (1998)* veröffentlicht worden.

### 3.1.1 Untersuchungsgebiet

Das beprobte Gebiet ist ausführlich in *Ufrecht (1994)* und den dort zitierten Arbeiten beschrieben (Abbildung 23). Der wichtigste Grundwasserleiter für das Mineralwassersystem ist der obere Muschelkalk. Dieser streicht im Westen des Gebietes aus, nach Osten hin wird er vom Keuper überlagert. Seine Mächtigkeit beträgt um 80 m. Die Vorflut wird durch den Neckar gebildet. Das Neubildungsgebiet liegt nach *Ufrecht (1994)* und *Plümacher und Kinzelbach (1994)* im Bereich um Sindelfingen. Die Neubildung wird von *Plümacher (1993)* aufgrund von Literaturdaten zu 2 - 6 l/s km<sup>2</sup> abgeschätzt.



**Abbildung 24:** Geologische Schnitte des Gebietes Sindelfingen - Stuttgart mit den beprobten Messstellen. Die Schnitte folgen den Linien A und B in Abbildung 23 (verändert nach *Ufrecht, (1994)*)

Die beprobten Brunnen und Grundwassermessstellen sind in Tabelle 2 aufgelistet und in Abbildung 23 eingezeichnet. Vorgreifend ist die gemessene SF<sub>6</sub>-Konzentration mit angegeben. Die Angaben zur Verfilterung sind den Brunnenausbauplänen sowie *Plümacher (1993)*, *Prestel (1994)*, *Ufrecht (1994)* und *Jochen Plümacher (persönliche Mitteilung)* entnommen.

Bei der Auswahl der Messstellen wurde versucht, einer Linie vom Südwesten des Gebietes zu den Stuttgarter Mineralquellen zu folgen (Linie A in Abbildung 23), da Grundwassergleichpläne bisher durchgeführter Untersuchungen (*Carlé (1982)*, *Villinger (1982)*, *Göppel (1994)*, *Ufrecht (1994)* und *Jochen Plümacher, persönliche Mitteilung*) im Untersuchungsgebiet auf eine ähnliche Fließrichtung des Grundwassers schließen lassen. Nach diesen Arbeiten fallen die Piezometerhöhen vom Brunnen See in Richtung Mineralquellen, wo sie über Flur gespannt sind. Einen geologischen Schnitt etwa entlang dieser Linie zeigt Abbildung 24A.

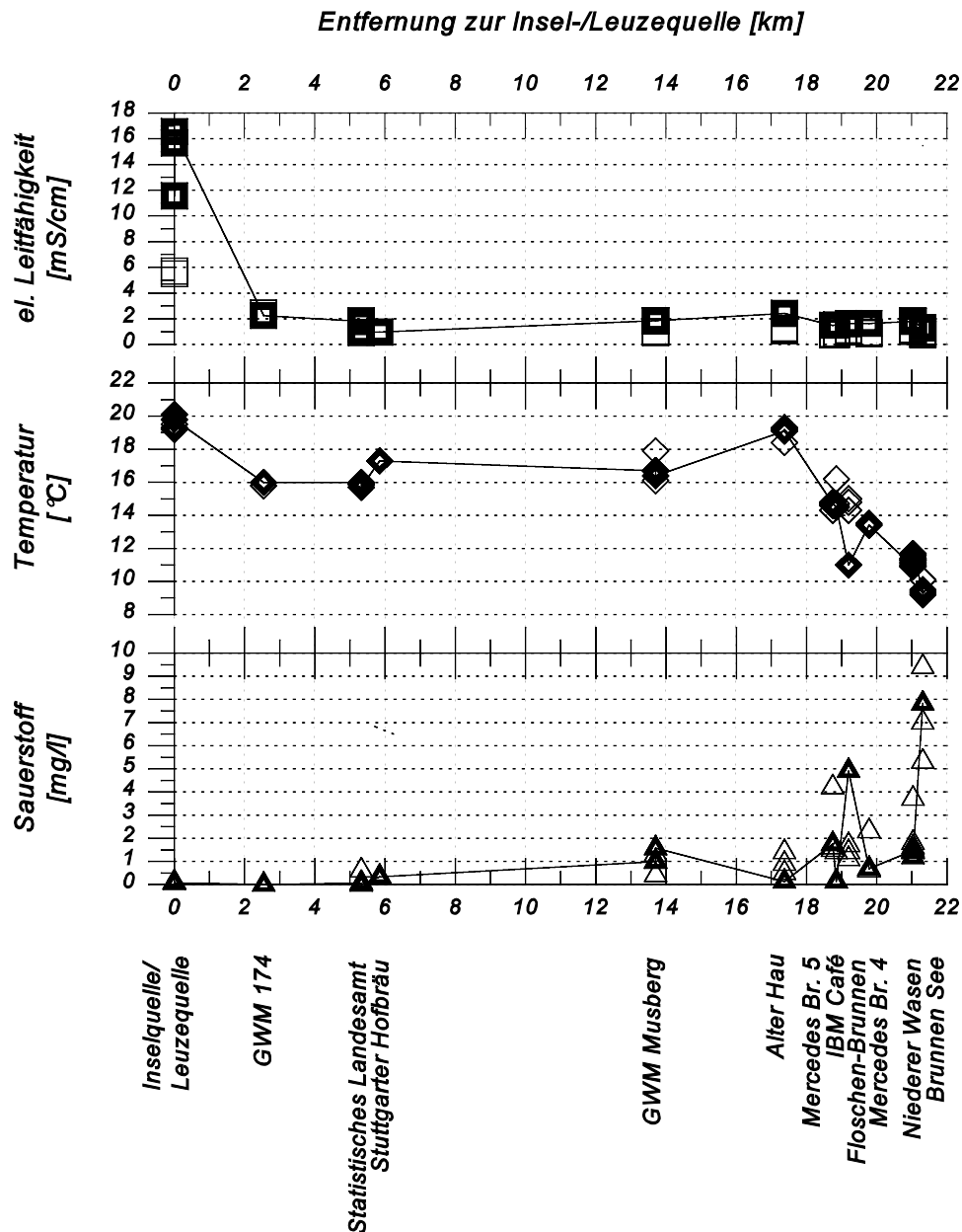
Die ebenfalls beprobte Grundwassermessstelle Musberg ist nur bedingt repräsentativ für die Linie A in Abbildung 23, da sie etwas außerhalb dieser Linie liegt und sich die Verfilterung zudem bis in den mittleren Muschelkalk erstreckt. Sie war jedoch die einzige Messstelle zwischen dem Gebiet Sindelfingen und dem Stadtgebiet Stuttgart, die unter den gegebenen Umständen beprobt werden konnte. Den geologischen Schnitt mit der Grundwassermessstelle Musberg zeigt Abbildung 24B (Linie B in Abbildung 23).

### 3.1.2 Ergebnisse der Leitfähigkeits-, Temperatur- und Sauerstoffmessungen

Die Ergebnisse der Feldmessungen zeigt Abbildung 25. Die Auftragung erfolgte als Funktion des Abstandes der beprobten Stelle zu den Bad Cannstatter und Berger Mineralquellen. Neben eigenen Messwerten sind noch Messungen aus *Prestel (1994)*, *Göppel (1994)* und *Wolfgang Ufrecht (persönliche Mitteilung)* aufgetragen. Diese Messwerte datieren aus unterschiedlichen Jahren und sind damit nur eingeschränkt vergleichbar. Allerdings scheinen die beprobten Wässer bezüglich der gemessenen Feldparameter stabil zu sein. Speziell für Temperatur und elektrische Leitfähigkeit des in der Leuzequelle geförderten Wassers wurde dies explizit von *Prestel (1994)* gezeigt, der über die Jahre 1983 bis 1993 eine weitgehend konstante elektrische Leitfähigkeit und über die Jahre 1950 bis 1985 keinerlei Variation in der Temperatur feststellen konnte. Bei den von *Prestel (1994)* übernommenen Messwerten in Abbildung 25 handelt es sich um Mittelwerte aus den genannten Zeiträumen.

Die Leitfähigkeit zeigt für alle beprobten Stellen bis auf die Mineralquellen Werte unter 2,5 mS/cm und wenig räumliche Variation. Die Werte an den Mineralquellen liegen aufgrund deren hohen Mineralgehalt um etwa eine Größenordnung darüber.

Die Temperatur zeigt entlang der beprobten Linie einen etwa monotonen Verlauf. Sie liegt im Gebiet Brunnen See und Niederer Wasen bei etwa 10 °C und ab den Brunnen Mercedes 4 und 5 über 14 °C. An den Mineralquellen wurden Werte bis 20,1 °C gemessen. Die gemessenen Temperaturen gehen in die Grundwasserdatierung durch



**Abbildung 25:** Ergebnisse der Feldparameterbestimmung im Gebiet Stuttgart. Aufgetragen sind die Feldparameter Leitfähigkeit, Wassertemperatur und Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Entfernung von der Leuze-/Inselquelle. Halbausgefüllte Symbole markieren eigene Messungen, unausgefüllte Symbole die Messergebnisse anderer Autoren (siehe Text).

die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ein. Die zeitliche Konstanz der Wassertemperatur über den Eintragszeitraum des Datierungstracers ist daher eine wichtige Annahme bei der Datierung. Die räumliche Konstanz ist offenbar nicht gegeben. Für die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes zwischen  $\text{SF}_6$  und Wasser sollte die Temperatur im Neubildungsgebiet ausschlaggebend sein. Auf der anderen Seite sind aufgrund der Temperaturerhöhungen im Untergrund Entgasungsvorgänge denkbar. Eine Diskussion dieses Effektes sowie seiner Auswirkungen wird in Abschnitt

### 3.1.3 gegeben.

Die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen zeigen entlang der Linie A in Abbildung 23 ebenfalls einen quasi-monotonen Verlauf von 7,8 mg/l (Brunnen See) bis 0,1 mg/l (Insel-/Leuzequelle). Der schnelle Abfall der Sauerstoffkonzentration entlang der beprobten Linie wird von den anderen Autoren bestätigt. Bei den meisten Beprobungsstellen liegen die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen unter 2 mg/l, was den reduzierenden Charakter der beprobten Wässer demonstriert.

Mikrobakterielle Aktivität im Untersuchungsgebiet ist die Ursache dafür, dass FCKW-Datierungen im Untersuchungsgebiet nur mit weitreichenden Korrekturen möglich sind (vergleiche Abschnitt 1.3.4). Die im Rahmen dieser Arbeit im Gebiet Sindelfingen-Stuttgart gemessenen FCKW-Konzentrationen waren alle durch mikrobakteriellen Abbau beeinflusst, sofern die Messung nicht durch Interferenzen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen im Gaschromatograph unmöglich gemacht wurde. Für SF<sub>6</sub> ist ein mikrobakterieller Abbau bislang nicht beobachtet worden.

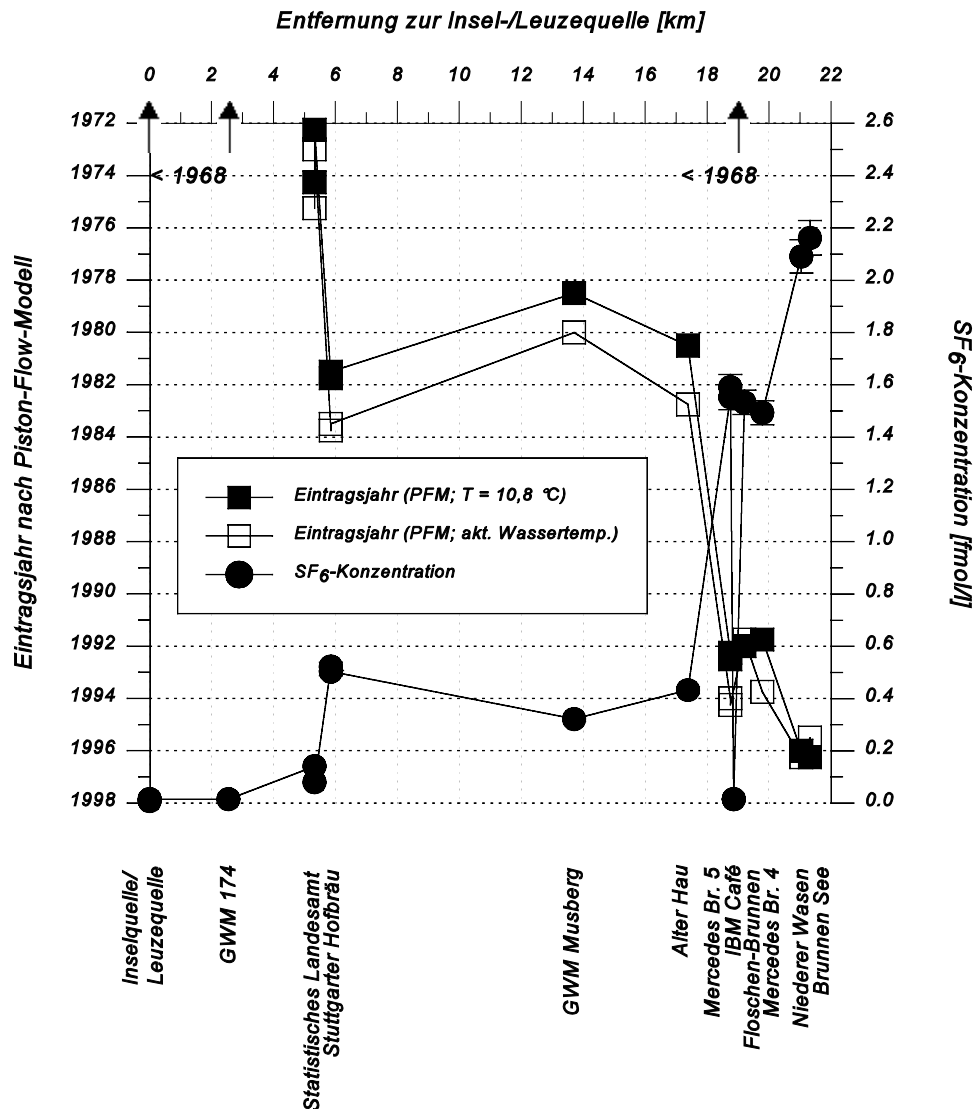
### 3.1.3 Ergebnisse der SF<sub>6</sub>-Bestimmungen

Die gemessenen SF<sub>6</sub>-Konzentrationen sind in Tabelle 2 angegeben und in Abbildung 26 aufgetragen. Die Auftragung erfolgte ebenfalls als Funktion des Abstandes der beprobten Stelle zu den Bad Cannstatter Mineralquellen. Die eingezeichneten Fehler ergeben sich aufgrund der Reproduzierbarkeitsstudie (vergleiche Abschnitt 1.3.5). Es zeigt sich, dass die gemessenen SF<sub>6</sub>-Konzentrationen entlang der beprobten Linie mit zunehmendem Abstand von den Mineralquellen ansteigen. Eine Ausnahme bildet der Brunnen IBM Café, für den sehr überraschend kein SF<sub>6</sub> im Grundwasser nachgewiesen werden konnte. Bei diesem Messwert handelte es sich um eine Doppelprobe, wobei beide Proben dasselbe Ergebnis lieferten. Ein Fehler bei der Probenahme ist damit als Ursache für dieses unerwartete Messergebnis unwahrscheinlich. Es ist auch schwer vorstellbar, wie durch Fehler bei Probenahme und Messung die Konzentration von SF<sub>6</sub> in einer Probe verringert werden könnte, da eine Kontamination immer nur zu einer Erhöhung der SF<sub>6</sub>-Konzentration in der Probe führen würde.

Aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse (Abbildung 24) wurde in dieser Untersuchung ein Piston-Flow-Model angenommen (*Schuhbeck et al. (1994)*, vergleiche Abschnitt 1.8.2). Das Grundwasseralter lässt sich damit einfach aus der Eintragsfunktion ablesen, indem das zur gemessenen Konzentration gehörige Eintragsjahr bestimmt wird. Die regionale Überhöhung im Gebiet (Abschnitt 1.5) wurde durch Messung von Oberflächenwasser und Luftproben im Jahr 1995 zu  $1,5 \pm 0,3$  für SF<sub>6</sub> im Gebiet Sindelfingen - Stuttgart bestimmt.

Die Piston-Flow-Alter sind in Abbildung 26 mit aufgetragen. Bei Konzentrationen, die unter der Nachweisgrenze liegen, ist eine Datierung nicht möglich. Es kann nur eine Minimalabschätzung erfolgen. Grundwässer mit einer Konzentration unter der Nachweisgrenze können nicht nach 1968 gebildet sein.

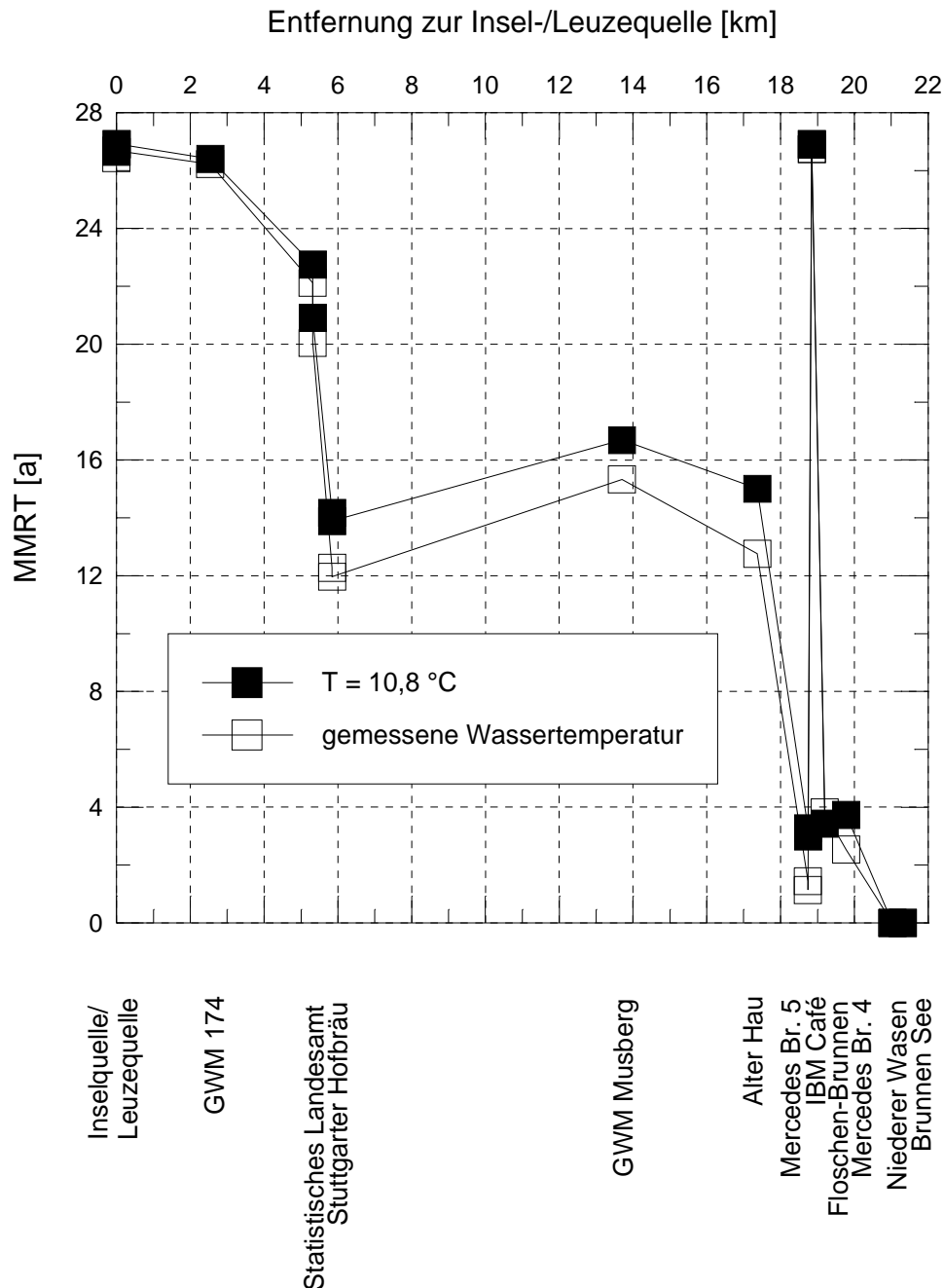




**Abbildung 26:** Ergebnisse der SF<sub>6</sub>-Konzentrationsbestimmung und die sich daraus ergebenden Piston-Flow-Alter für das Gebiet Sindelfingen - Stuttgart. Aufgetragen sind Konzentrationen (rechte Achse) und Piston-Flow-Alter (linke Achse) in Abhängigkeit der Entfernung zur Leuze-/Inselquelle.

Da für die SF<sub>6</sub>-Konzentration im Wasser die Neubildungstemperatur entscheidend ist, wurde bei der Bestimmung des Eintragsjahres der Mittelwert der gemessenen Temperaturen im Brunnen See und im Brunnen Niederer Wasen  $T = 10,8 \text{ °C}$  zugrunde gelegt (ausgefüllte Symbole in Abbildung 26). A priori ist jedoch nicht klar, ob diese Vorgehensweise zu korrekten Ergebnissen führt, da die Erwärmung des Wassers auf dem Weg zu den Mineralquellen zu Entgasungserscheinungen führen könnte. Um die Auswirkungen des Temperatureinflusses zu untersuchen, wurde daher die Bestimmung des Eintragsjahres auch unter Zugrundelegung der jeweiligen gemessenen Wassertemperatur bestimmt (offene Symbole in Abbildung 26). Die Differenz zwischen den solchermaßen ermittelten Eintragsjahr beträgt maximal 2,25 a (Brunnen Alter Hau). Die ermittelten Eintragsjahre weichen damit nicht zu stark voneinander ab, wobei die mit  $10,8 \text{ °C}$  bestimmten Datierungen die Realität wahrscheinlich genauer beschreiben.

Eine unabhängige Bestimmung der Neubildungstemperaturen ist durch die Messung von gelösten Gasen in Wasser möglich, die eine konstante Eintragsfunktion und keine Quellen und Senken aufweisen (etwa der Edelgase nach Korrektur auf Luftüberschuss und eventuell vorhandenen radiogenen Komponenten, *Stute (1989)*).



**Abbildung 27:** Minimale mittlere Verweilzeiten im Gebiet Stuttgart - Sindelfingen aufgrund von  $SF_6$ -Analysen.

Die Kurve der bestimmten Grundwasseralter in Abbildung 26 zeigt einen konträren Verlauf zur gemessenen  $SF_6$ -Konzentration. Mit zunehmendem Abstand von den Mineralquellen nehmen die Alter der beprobten Grundwässer ab. Dies bestätigt

qualitativ das Bild, welches man sich aufgrund von Piezometermessungen gemacht hat (*Carlé (1982), Villinger (1982), Göppel (1994), Ufrecht (1994)* und *Jochen Plümacher, persönliche Mitteilung*).

Auffällig in Abbildung 26 ist zunächst der Brunnen IBM Café, in dem im Rahmen der Messgenauigkeit kein Wasser nachgewiesen werden konnte, welches nach 1968 gebildet wurde. Dieses unerwartete Ergebnis ist vermutlich damit zu erklären, dass die im Brunnen IBM Café geförderten Wässer die Einzugsgebiete der oberstrom gelegenen Brunnen horizontal oder vertikal umgehen müssen, um zum Brunnen IBM Café zu gelangen. Damit sind sehr lange Fließwege und lange Fließdauern von über 27 a verbunden. Ursache hierfür könnten die oberstrom gelegenen Brunnen Mercedes 4 und 5 mit hohen Pumpraten (zusammen etwa 435000 m<sup>3</sup>/a für die Jahre 1988/1989 und 393000 m<sup>3</sup>/a im Jahr 1994, freundliche Mitteilung Dr. Schwarz, Daimler-Benz, Sindelfingen), sowie der Floschen-Brunnen und der Brunnen See sein. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits im Gebiet Sandhausen bei Heidelberg im Rahmen einer Sanierung beobachtet (Abschnitt 2.2.5).

Des weiteren ist auffällig, dass die Brunnen Alter Hau, Stuttgarter Hofbräu, sowie die Grundwassermessstelle Musberg keine großen Variationen im Alter aufweisen. Rein rechnerisch ergäben sich damit unrealistisch hohe Fließgeschwindigkeiten im Untergrund. Hierzu ist folgendes zu bemerken. Die Grundwassermessstelle Musberg liegt etwas außerhalb der beprobten Linie (Linie A in Abbildung 23). Von *Plümacher und Kinzelbach (1994)* berechnete Bahnlinien lassen auf längere Fließwege schließen als für eine hypothetische Messstelle auf der Linie A mit gleicher Entfernung von Insel-/Leuzequelle wie die Grundwassermessstelle Musberg. Damit verbunden sind höhere Alter in der Grundwassermessstelle Musberg. Erschwerend kommt noch hinzu, dass die Messstelle zum Teil im mittleren Muschelkalk verfiltert ist, der aufgrund seiner stratigraphisch tieferen Lage ebenfalls höhere Wasseralter aufweisen sollte. Der Brunnen Alter Hau ist innerhalb einer Verwerfung abgeteuft (*Göppel (1994)*). Bisher durchgeführte <sup>3</sup>H- und <sup>14</sup>C-Messungen weisen in beiden Aufschlüssen auf ein kompliziertes Mischwassersystem hin, welches zudem von der Art der Beprobung abzuhängen scheint (*Wolfgang Ufrecht, persönliche Mitteilung*).

Eine Möglichkeit in diesem Zusammenhang stellen numerische Simulationen von Strömung und Transport im betrachteten Aquifer dar (Abschnitt 1.8.1, *Plümacher und Kinzelbach (1994), Plümacher und Kinzelbach (1998)*). Es ist geplant, die in dieser Arbeit präsentierten Messungen mit einem bestehenden Transportmodell zu simulieren. Die Arbeiten dazu sind noch nicht abgeschlossen, so dass an dieser Stelle darüber noch nicht berichtet werden kann.

Aus Abbildung 26 folgen - lineares Strömungsgeschehen und konstante Mächtigkeit des Aquifers vorausgesetzt - mittlere Abstandsgeschwindigkeiten von 0,8 m/d zwischen Niederer Wasen und Mercedes, Brunnen 4 und 0,2 m/d zwischen Brunnen Stuttgarter Hofbräu und Grundwassermessstelle Statistisches Landesamt. Bemerkenswert dabei ist, dass sich die Abstandsgeschwindigkeit zwischen Mercedes Brunnen 5 und Brunnen Alter Hau nicht wesentlich zu ändern scheint, obwohl diese durch die Sindelfinger-Waldenbucher Störung getrennt sind. Da SF<sub>6</sub> in den Stuttgarter Brunnen nicht nachweisbar war (vergleiche Tabelle 2), ist eine Datierung mit einem Piston-Flow-

Modell für diese Brunnen nicht möglich.

#### 3.1.4 Minimale mittlere Verweilzeit

Die Berechnung der minimalen mittleren Verweilzeit (vergleiche Abschnitt 1.8.3) erfolgte mit einem Quasi-Newton-Verfahren mit Vorwärts-Differenzen. Die erforderlichen Gleichungslöser sind in Standardsoftware implementiert (Microsoft Excel 5.0). Die Ergebnisse der Berechnung sind für die beprobten Stellen in Abbildung 27 gezeigt. Die Berechnung wurde wie die für Abbildung 26 für zwei Temperaturen durchgeführt. Die Kurven zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die Piston-Flow-Alter in Abbildung 26. Das ist nach Abschnitt 1.8.3 auch zu erwarten, da es sich bei der Eintragsfunktion von  $\text{SF}_6$  für Eintragsjahre  $> 1968$  gerade um eine quadratische Funktion handelt. Aus Abbildung 28 lässt sich beispielsweise ablesen, dass das Wasser am Brunnen Alter Hau zur Zeit der Probenahme eine mittlere Verweilzeit von mindestens 12,8 a gehabt haben muss. Der Verlauf der Kurve in Abbildung 28 ist unabhängig von jeder geometrischen Vorstellung über Strömung und Transport des Grundwassers.

#### 3.1.5 Vergleich mit Datierungen durch $^{85}\text{Kr}$

Datierungen mit dem Umwelttracer  $^{85}\text{Kr}$  liegen für fünf der beprobten Messstellen vor. *Göppel (1994)* fand im Brunnen See und im Brunnen Niederer Wasen im April 1994 Konzentrationen von 58 dpm/ml und 42 dpm/ml, was Piston-Flow-Altern von 1,5 a und 5 a und minimalen mittleren Verweilzeiten von 1,31 a und 4,59 a entspricht. Der aus den  $\text{SF}_6$ -Daten gewonnene Befund, dass in diesen Brunnen nahezu rezentes Wasser gefördert wird, kann damit also bestätigt werden.

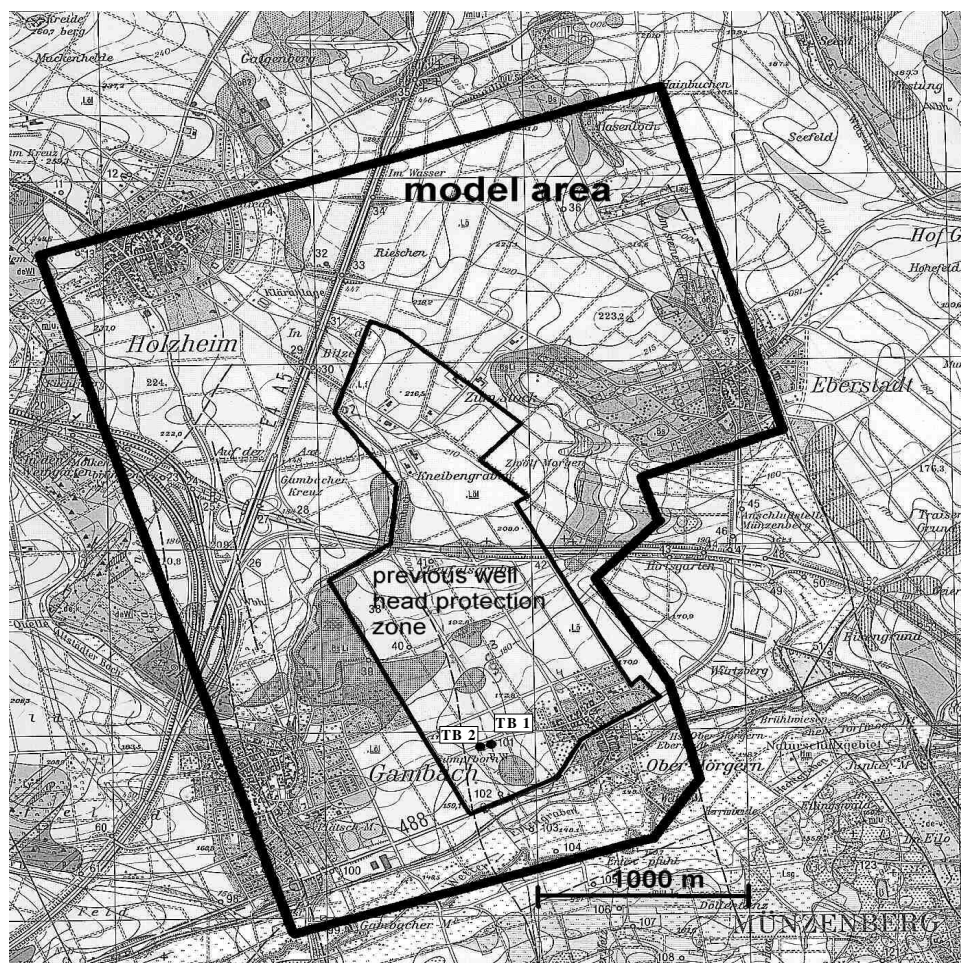
Im Brunnen IBM Café fand *Göppel (1994)* im April 1994 8,5 dpm/ml, was einem Piston-Flow-Alter von 19,6 a und einer minimalen mittleren Verweilzeit von ebenfalls 19,6 a entspricht. Auch durch  $^{85}\text{Kr}$  sind also unerwartet hohe Wasseralter im Brunnen IBM Café nachgewiesen worden. Es lässt sich zeigen, dass es eine gemeinsame Transferfunktion, die den  $^{85}\text{Kr}$ -Messwert und den  $\text{SF}_6$ -Messwert reproduziert, nicht gibt. Unterstellt man, dass keine Kontaminationen bei der Probenahme auftraten, so bleibt nur der Schluss, dass die beiden Messwerte Ausdruck einer Dynamik des Grundwassersystems sind (vergleiche Abschnitt 3.3). Gegenüber der Probenahme von *Göppel (1994)* im April 1994 hätte sich demnach also die Zusammensetzung des Wassers zu noch älteren Verweilzeiten hin verschoben.

*Schuhbeck et al. (1994)* konnten  $^{85}\text{Kr}$ -Konzentrationen im Wasser des Brunnen Stuttgarter Hofbräu von 5,3 dpm/l (Probenahme: Februar 1992, Piston-Flow-Alter: 24 a, minimale mittlere Verweilzeit: 21,9 a) und im Wasser der Inselquelle von 7,8 dpm/l (Probenahme Juli 1992, Piston-Flow-Alter: 21 a, minimale mittlere Verweilzeit: 19,5 a) nachweisen. Auch hier wird der qualitative Verlauf der Datierung in Abbildung 26 bestätigt, wenn auch die absoluten Alterswerte zum Teil voneinander abweichen. Ob es sich hierbei um dynamische Effekte oder Unzulänglichkeiten des Auswertemechanismus handelt, muss im Rahmen dieser Studie offen bleiben. *Prestel*

(1994) zeigte mit Hilfe von Fließgeschwindigkeits-, Leitfähigkeits- und Temperaturprofilen für die Leuzequelle explizit, dass deren Wasser aus mindestens zwei signifikant verschiedenen Komponenten besteht. In einem solchen Fall kann eine Piston-Flow-Datierung nicht mehr zu realitätsnahen Aussagen führen. Untersuchungen zu Zustromverteilungen, zusammen mit Vertikalprofilen der Datierungstracer, sowie weiterführende Studien, welche Zeitreihen, Transportmodellierung, Bestimmung von Neubildungstemperaturen und simultane Beprobung von  $\text{SF}_6$  und  $^{85}\text{Kr}$  umfassen, werden hiermit für das Gebiet Sindelfingen - Stuttgart empfohlen.

### 3.2 Fallstudie Gambach

Nitrat ( $\text{NO}_3$ ) ist ein weit verbreiteter Schadstoff im Grundwasser, speziell in oberflächennahen Aquifern in Gebieten mit hauptsächlich landwirtschaftlicher Nutzung. Für die maximalen Konzentrationen von  $\text{NO}_3$  im Trinkwasser ist EU-weit ein Grenzwert von 50 mg/l festgelegt. Treten im Grundwasser höhere Konzentrationen auf, darf dieses nicht mehr als Trinkwasser genutzt werden. Die einfachste Art die  $\text{NO}_3$ -Konzentration im Grundwasser zu reduzieren, wäre den Eintrag von  $\text{NO}_3$  in das Grundwasser etwa durch Düngebeschränkungen zu reduzieren. Bei der Überlegung nach welcher Zeit eine solche Maßnahme Auswirkungen auf die Qualität des geförderten Wasser hat, muss man wissen, welche Zeitspanne zwischen Niederschlag beziehungsweise Neubildung und der Förderung am Brunnen vergeht. Zu diesem Zweck ist der Einsatz von Datierungstracern geeignet.



**Abbildung 28:** Topographische Karte des Untersuchungsgebietes bei Gambach, Hessen mit den Brunnen TB1 und TB2 sowie des derzeit ausgewiesenen Trinkwasserschutzbereiches und der Berandung des Strömungs- und Transportmodells (Abschnitt 3.2.3). Verändert nach Vassolo et al., 1998).

In dem Basaltaquifer bei Gambach in Hessen treten schon seit längerem erhöhte Konzentrationen von  $\text{NO}_3$  im Grundwasser auf. Aus diesem Grund wurde dort eine

Studie mit den Datierungstracern  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , F-113 und  $\text{SF}_6$  durchgeführt. Zusätzlich wurden die Neon-Isotope gemessen um den Luftüberschuss zu bestimmen. F-11 und F-12 wurden ebenso bestimmt, zeigten aber Konzentrationen weit über dem Lösungsgleichgewicht, für die keine Erklärung gefunden werden konnte. Ähnliche erhöhte Konzentrationen der FCKW wurden bereits in einer Reihe von Studien publiziert (*Thompson und Hayes (1979)*, *Weeks et al. (1982)*, *Busenberg und Plummer (1992)*, *Jackson et al. (1992)* und *Göltenboth (1997)*).

Diese Multitracer Studie war Teil eines interdisziplinären Projektes, welches die Reduzierung von  $\text{NO}_3$ -Konzentrationen im Grundwasser zum Ziel hatte. Das Ziel des Datierungsprojektes war es, die charakteristischen Zeitskalen des Aquifers zu bestimmen. Die Kenntnis dieser Zeitskalen ist notwendig um die Sanierungsdauer abschätzen zu können. Die Ergebnisse des  $\text{NO}_3$ -Projektes sind bereits teilweise in *HMUG (1996)* sowie *Zoellmann und Kinzelbach (1996)* veröffentlicht worden.

### 3.2.1 Untersuchungsgebiet

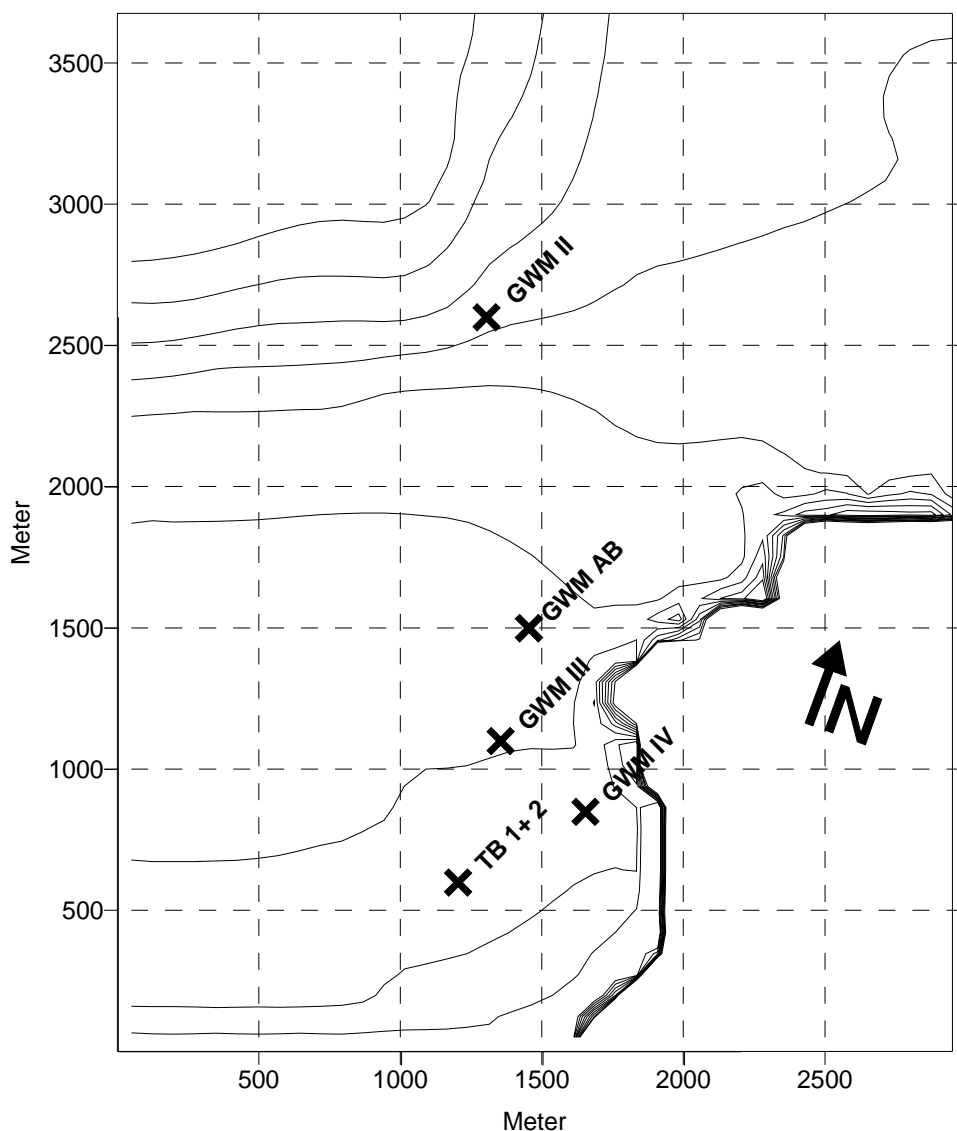
Das untersuchte Gebiet befindet sich nahe der Gemeinde Gambach in Hessen, etwa 50 km nördlich von Frankfurt/Main (Abbildung 28). Es gehört zur nördlichen Wetterau, einer geologischen Depression umgeben von Vogelsberg und Taunus. Der Aquifer wird im Wesentlichen von tertiären Ablagerungen des Vogelberg-Vulkanismus gebildet. Im liegenden befinden sich tonig-sandige miozäne und oligozäne Sedimente. Nach oben wird er durch Löss von variabler Mächtigkeit (0 m - 15 m) überlagert. Die Aquifermächtigkeit variiert von 2 m bis 25 m mit einem Mittelwert von 20 m. Gemessene Transmissivitäten variieren von 0,8  $\text{m}^2/\text{d}$  bis 280  $\text{m}^2/\text{d}$ . Die liegenden miozänen und oligozänen Sedimente sind sehr viel weniger durchlässig und können daher als Aquitard angesehen werden. In der Höhe von Holzheim parallel zur Wetter verläuft eine Wasserscheide (*KTBL (1994)*)

Die Wetterau wird hauptsächlich landwirtschaftlich genutzt. Drei Dörfer befinden sich im untersuchten Gebiet und versiegeln etwa 7% der Gesamtfläche. Die Vorflut des Systems wird von der Wetter im Süden des Gebietes gebildet. Die Grundwasserströmung ist hauptsächlich von Norden nach Süden gerichtet (Abbildung 29). Die mittlere Grundwasserneubildung ist 100 mm/a. Das Gebiet und die Grundwasserströmung sind ausführlich beschrieben in *Vassolo (1995)* und *Vassolo et al. (1998)*.

### 3.2.2 Messergebnisse

Sechs Probenahmestellen, vier Grundwassermessstellen und zwei Trinkwasserbrunnen wurden in dieser Arbeit zur Probenahme und Messung benutzt (Abbildung 29) Sie wurden alle beprobt und auf  $^3\text{H}$  und die Spurengase F-11, F-12, F-113,  $^{20}\text{Ne}$  und  $\text{SF}_6$  untersucht.  $^{85}\text{Kr}$  Proben wurden an vier dieser sechs Stellen genommen. Die  $^3\text{H}$ -Proben wurden von der Gesellschaft für Strahlenforschung, Neuherberg entnommen und gemessen (Graf 1995). Einige zusätzliche Grundwasserproben für die  $^3\text{H}$ -Messung wurden am Institut für Umweltphysik analysiert. Die gemessenen Konzentrationen mit

Ausnahme derer für F-11 und F-12 sind in Tabelle B.1 bis B.3 in Anhang B angegeben und in Abbildung 30 auf Seite 81 graphisch dargestellt. An allen beprobten Grundwasseraufschlüssen waren die F-11- und F-12-Konzentrationen bis zu zehnmal höher als das Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre erwarten lassen würde. Diese große Diskrepanz kann nicht durch Luftüberschuss erklärt werden. Statt dessen muss eine Kontamination vermutet werden. Die beobachteten F-11- und F-12-Konzentrationen können daher nicht für eine Datierung im Gebiet Gambach verwendet werden.



**Abbildung 29:** Berechneter Höhengleichenplan im Untersuchungsgebiet Gambach. Der Grundwasserstrom verläuft im Wesentlichen von Nordwesten nach Südosten. Die höchsten Höhen befinden sich links oben mit 230 m. Der Abstand zwischen den Höhenlinien beträgt 10 m. Mit eingezeichnet sind die Grundwassermessstellen sowie die Brunnen, die für die Probenahme benutzt wurden.

Die  $^3\text{H}$  Konzentrationen zeigen eine große Variabilität von 4,5 TU an GWM III bis 59 TU



an GWM IV. An GWM AB, TB 1 und TB 2 fallen die  $^3\text{H}$ -Konzentrationen mit der Zeit leicht, während die Konzentrationen an GWM II und GWM III nahezu konstant sind.  $^3\text{H}$  Konzentrationen an GWM IV sind recht hoch und zeigen große Schwankungen von 32 TU bis 59 TU.

Spezifische Aktivitäten von  $^{85}\text{Kr}$  variieren von 21 dpm/ml an GWM III bis 52 dpm/ml an TB 1. Der Messfehler bei der  $^{85}\text{Kr}$ -Messung ist relativ hoch (vergleiche Abschnitt 1.3.2) und in Tabelle B.2 mit angegeben. Die spezifische  $^{85}\text{Kr}$ -Aktivität an TB 1 ist höher als die spezifische  $^{85}\text{Kr}$ -Aktivität an den anderen Beobachtungsstellen. Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten, da TB 1 im Abstrom der anderen Messstellen liegt (Abbildung 29). Das damit verbundene erwartete höhere Alter des Grundwassers, welches in TB 1 gefördert wird, sollte daher niedrigere Konzentrationen haben.

Die beobachteten Konzentrationen von F-113 überstreichen einen Bereich von 318 fmol/l an GWM III bis 538 fmol/l an GWM AB. Die geringsten Konzentrationen wurden an GWM III gefunden. Die Konzentrationen an TB 1, TB 2 und GWM AB sind zeitlich stark variabel. Die Konzentration von gelöstem Sauerstoff ist mit 1,4 mg/l am geringsten in GWM II. An allen anderen Messstellen wurden Konzentrationen von 7 mg/l bis 10 mg/l gefunden. Diese Werte zeigen, dass der Aquifer generell aerob ist und daher kein Abbau von F-113 zu befürchten ist (*Cook und Solomon (1997)*).

Gemessene  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen reichen von 1,08 fmol/l am TB 2 bis 6,25 fmol/l an der Messstelle GWM IV. Die Messstellen TB 1, TB 2 und GWM IV zeigen  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen deutlich über der Gleichgewichtskonzentration. Diese beträgt 1995 etwa 1,92 fmol/l (mit einer regionalen Überhöhung von 30 % und einer Grundwassertemperatur von 10°C). Die höchsten Konzentrationen an TB 1 und TB 2 waren 2,31 fmol/l und 2,38 fmol/l im Jahr 1994 und 1995. Die maximale Konzentration an GWM IV war 6,25 fmol/l (1994). Die erhöhten Konzentrationen können nicht durch Luftüberschuss im Grundwasser erklärt werden und sind entweder auf natürlich gebildetes  $\text{SF}_6$  zurück zu führen (vergleiche Abschnitt 1.3.5) oder möglicherweise durch eine lokale Kontamination im Abstrom von GWM III nahe GWM IV verursacht. Der Kontaminationszeitpunkt muss dann 1992 oder 1993 gewesen sein.

Konzentrationen von  $^{20}\text{Ne}$  wurden für alle Messstellen und die meisten Probenahmetage bestimmt. Die gemessenen Konzentrationen reichen von  $1,95 \times 10^{-7}$  Nml/g am TB 1 bis  $2,4 \times 10^{-7}$  Nml/g an GWM II. Die Konzentrationen sind für die einzelnen Probenahmestellen nahezu konstant über die Zeit.

### 3.2.3 Auswertung

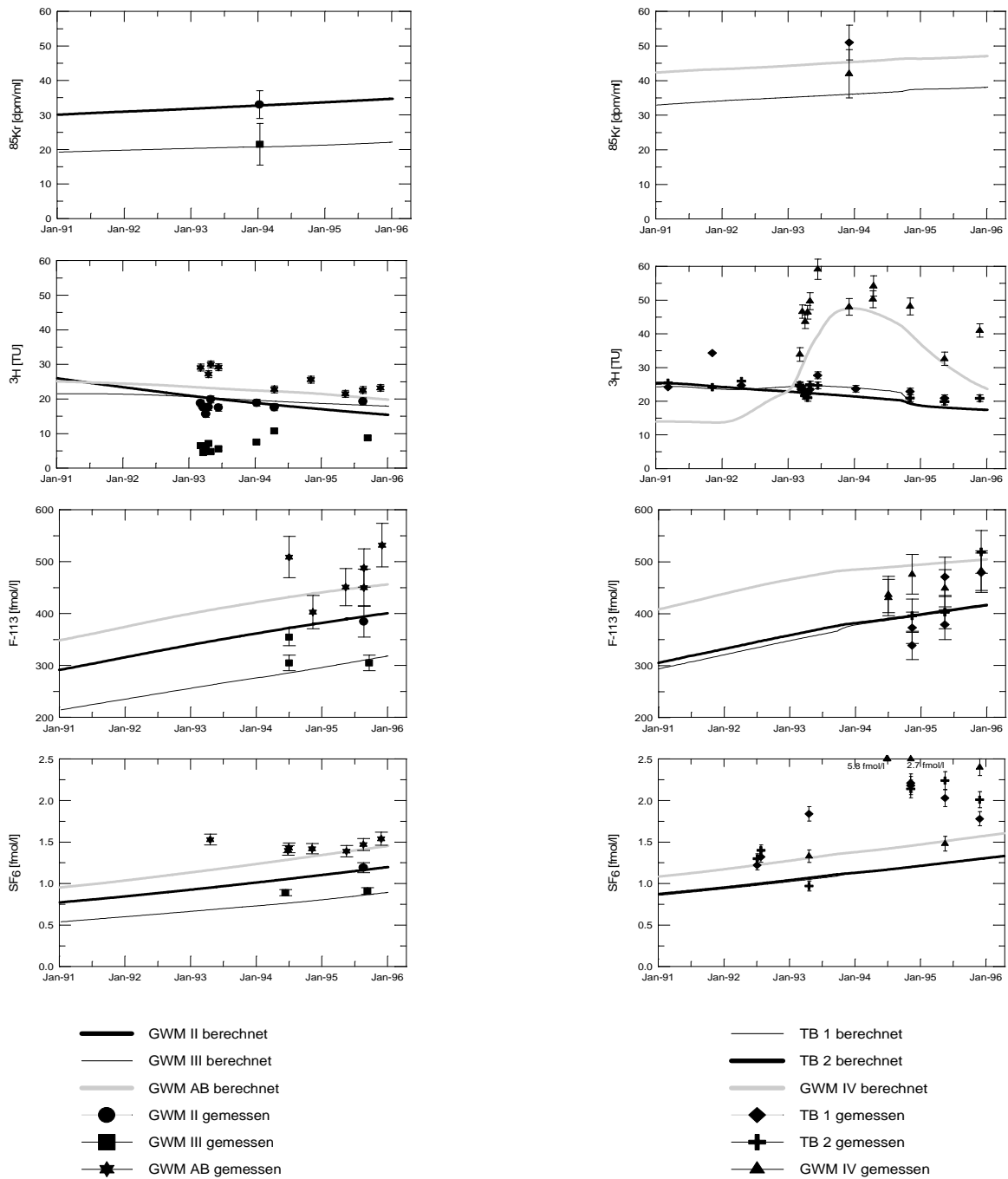
Die Neonisotope und die gemessenen Grundwasserkonzentrationen wurden dazu benutzt, den Luftüberschuss für jede Grundwassermessstelle und Probenahmetag zu berechnen (*Bauer (1997)*, Tabelle B.2). Die Werte variieren von 0,84 Nml/kgH<sub>2</sub>O am TB 1 bis 3,75 Nml/kgH<sub>2</sub>O an der Messstelle GWM II, mit einem Mittelwert von 2,1 Nml/kgH<sub>2</sub>O. Diese Werte sind vergleichbar mit anderen Werten in Deutschland (*Rudolph et al. (1983)*). Während der Luftüberschuss für verschiedene Messstellen differiert, ist er zeitlich für alle Messstellen nahezu konstant.

Die Grundwasserkonzentrationen von  $^3\text{H}$  und  $^{85}\text{Kr}$  werden durch den Luftüberschuss nicht beeinflusst. Die Konzentrationen von F-113 und  $\text{SF}_6$  können jedoch erhöht werden (vergleiche Abschnitt 1.7).

Zur Luftüberschusskorrektur wurde das in Abschnitt 1.7 beschriebene iterative Verfahren benutzt, um die effektive Luftkonzentration im Luftüberschuss zu ermitteln und damit die gemessenen Konzentrationen zu korrigieren. Für dieses Verfahren wurde das Exponentialmodell zugrunde gelegt (Abschnitt 1.8.2). Wenn Neon Daten für ein Probenahmezeitpunkt und eine Grundwassermessstelle vorlagen, wurden die Konzentrationen von F-113 und  $\text{SF}_6$  mit diesen Daten korrigiert. Die Tracerkonzentrationen für die anderen Probenahmetage wurden durch den gemittelten Luftüberschusswert an der entsprechenden Grundwassermessstelle korrigiert. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, da die Luftüberschusswerte nahezu konstant über die Zeit sind. Die mittlere Luftüberschusskonzentration von F-113 reduzierte die gemessenen Konzentrationen um nur 1,5 %, die maximale Korrektur ist 2,8 % an der Messstelle GWM II. Diese Korrektur ist damit kleiner als die Reproduzierbarkeit für F-113 (Abschnitt 1.3.4) und kann vernachlässigt werden. Für  $\text{SF}_6$  reduziert die mittlere Luftüberschusskorrektur die gemessenen Konzentrationen um 12 %. An der Messstelle GWM II, wo die höchsten Luftüberschüsse gefunden wurden, beträgt die Luftüberschusskorrektur für  $\text{SF}_6$  sogar 28 %. Während die Luftüberschusskorrektur für F-113 nur unerheblich ist, ist die Korrektur für die  $\text{SF}_6$ -Daten wichtig (vergleiche Abschnitt 1.7).

Das regionale Grundwasserströmungs- und Transportmodell von *Vassolo et al. (1998)* wurde benutzt, um den Transport von  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $\text{SF}_6$  und F-113 im Aquifer zu simulieren. Es wurden stationäre Strömung in einem gespannten isotropen Aquifer angenommen (*Vassolo et al. (1998)*). Ein zweidimensionaler Ansatz wurde mittels dem Finite-Differenzen-Programm STGF (*Li und Vassolo (1995)*) und dem USGS Finite-Differenzen-Modell MODFLOW realisiert. Die Berandung des Modellgebietes ist in Abbildung 28 eingezeichnet. Der nördliche Rand des Modellgebietes ist durch eine Wasserscheide gegeben. Die undurchlässigen westlichen und östlichen Modellränder folgen geologischen Verwerfungen. Im Süden ist das Festpotential durch die Wetter vorgegeben, welcher der größte Teil des Wassers zufließt. Mit diesem Modell wurde die Grundwasserneubildung von *Vassolo (1995)* aufgrund langjähriger Zeitreihen der Piezometerhöhen durch inverse Modellierung bestimmt.

Der Aquifer ist in weiten Teilen durch eine Lössschicht von variabler Mächtigkeit bedeckt. Da diese Lössablagerungen mit einer maximalen Mächtigkeit von 15 m durch eine relativ hohe spezifische Feldkapazität gekennzeichnet sind, werden lange Aufenthaltszeiten des Wassers in der ungesättigten Zone erwartet. Zur Berücksichtigung der Verzögerung in der ungesättigten Bodenzone wurde das in Abschnitt 1.6 beschriebene Modell von *Zoellmann (1995)* verwendet. Dazu wurde die Mächtigkeit der überlagernden Lössschicht in fünf Klassen unterteilt. *Zoellmann (1995)* zeigte, dass es nicht möglich ist, die gemessenen  $^3\text{H}$ -Konzentrationen ohne die Berücksichtigung der Verweilzeit in der ungesättigten Bodenzone nachzubilden.



**Abbildung 30:** Vergleich von gemessenen und berechneten Konzentrationen von Datierungstracern im Gebiet Gambach. Links für die Messstellen GWM II, GWM III und GWM AB, rechts für TB1, TB2 und GWM IV. Von oben nach unten sind die Konzentrationen der Tracer  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^3\text{H}$ , F-113 und  $\text{SF}_6$  dargestellt. Den Berechnungen liegt für alle Tracer das im Text beschriebene Strömungsmodell, sowie eine effektive Porosität von  $n_e = 0,07$  und für F-113 ein Retardierungskoeffizient von  $R = 1,5$  zugrunde (verändert nach *Bauer, 1997*).

Die Rechnungen zeigen, dass die mittlere Verweilzeit des Wassers, und damit auch von  $^3\text{H}$ , in den Lössschichten deutlich länger ist als in dem Basaltaquifer selbst. Die Verweilzeiten von  $^3\text{H}$  in der ungesättigten Bodenzone, welche mit diesem Modell berechnet wurden, können bis zu 30 Jahren betragen (Zoellmann und Kinzelbach (1996), Zoellmann et al. (1998)). Diese Berechnungen haben wichtige Auswirkungen auf den Nitrattransport, da Nitrat mit dem Sickerwasser durch die ungesättigte Bodenzone transportiert wird. Daher können auch für Nitrat relativ lange Verweilzeiten in der ungesättigten Bodenzone erwartet werden. Die Verzögerung in der ungesättigten Bodenzone, zusammen mit der ungleichförmigen räumlichen Verteilung der Verweilzeiten in der ungesättigten Bodenzone, muss bei der Beurteilung der Düngebeschränkung zur Reduzierung von Nitrat im Grundwasser beachtet werden (Zoellmann und Kinzelbach (1996), Zoellmann et al. (1998)).

Die Konzentrationen der gasförmigen Tracer im Grundwasser werden durch die ungesättigte Bodenzone im Gebiet Gambach nur unwesentlich beeinflusst (Abschnitt 1.6). Rechnungen zeigen, dass die Lössbedeckungen zu einer maximalen Verzögerung der Gastracer von 1 a in der ungesättigten Bodenzone führen (Cook und Solomon (1995)).

Mit den bekannten Eintragsfunktionen von  $^3\text{H}$  und  $^{85}\text{Kr}$  (Abbildung 2) wurden die gemessenen Konzentrationen am besten durch einen Wert von  $n_e = 0,07$  simuliert (Bauer (1997)). Die Ergebnisse zeigt Abbildung 30. Für  $^3\text{H}$  wurde dabei die Eintragsfunktion von der Niederschlagsstation in Hof verwendet. Die berechneten Konzentrationen von  $^{85}\text{Kr}$  zeigen eine sehr gute Übereinstimmung an den Grundwassermessstellen GWM II, GWM III und GWM IV. Der sehr hohe  $^{85}\text{Kr}$ -Messwert am Brunnen TB 1 wird durch das Modell nicht reproduziert.

Die berechneten Konzentrationen von  $^3\text{H}$  mit einer effektiven Porosität von  $n_e = 0,07$  (Abbildung 30) sind in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten mit Ausnahme der Messstelle GWM III. Die erhöhten Konzentrationen an der Messstelle GWM IV kommen durch älteres,  $^3\text{H}$ -reiches Wasser zustande, welches in einem Gebiet mit langen Verweilzeiten in der ungesättigten Bodenzone neu gebildet wurde. Zoellmann (1995) erzielte eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen  $^3\text{H}$ -Werten durch eine kleinere Porosität von 0,03. Die Berechnungen erfolgten jedoch ohne Berücksichtigung der  $^{85}\text{Kr}$ -Konzentrationen und ohne Luftüberschusskorrektur der  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen. Eine kleinere effektive Porosität führt zu höheren  $^{85}\text{Kr}$ - und  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen, die mit den gemessenen Konzentrationen nicht mehr vereinbar sind.

An der Messstelle GWM III ist eine große Abweichung zwischen gemessenen und berechneten  $^3\text{H}$ -Werten zu beobachten. Die dort bestimmten  $^3\text{H}$ -Konzentrationen sind extrem niedrig und können durch das Simulationsmodell nicht reproduziert werden. Alle anderen Tracer zeigen an dieser Stelle ebenfalls außergewöhnlich niedrige Konzentrationen. Die Ursache hierfür dürfte ein dreidimensionaler Effekt sein, der durch ein zweidimensionales Modell nicht wirklichkeitsnah nachgebildet werden kann. Bei dieser Messstelle wurde bei der Bohrung starker Nachfall beobachtet. Sie wurde daher teilweise verfüllt und nur in den oberen 20 m ausgebaut. Unterhalb der Messstelle ist die Durchlässigkeit vermutlich wesentlich höher, wodurch an dieser Stelle die Strömung

vermutlich hauptsächlich in den tieferen Schichten verläuft. Im Bereich der Messstelle wird damit vermutlich wesentlich älteres Wasser gefördert, was die niedrigen Tracerkonzentrationen erklärt. Durch Herabsetzen des  $k_f$ -Wertes im Modell an dieser Stelle gelang es teilweise die gemessenen Konzentrationen im Modell zu reproduzieren. Doch kann nicht erwartet werden, die Strömung an dieser Stelle in einem zweidimensionalen Modell richtig zu simulieren.

Messungen von  $\text{SF}_6$ - und F-113-Konzentrationen in Luft und Oberflächenwasser im Gebiet Gambach lassen auf eine regionale Luftüberhöhung von 30 % für  $\text{SF}_6$  (1995) und von 5 % für F-113 (1990) schließen (*Bauer (1997)*, vergleiche Abschnitt 1.5). Um den Transport dieser Tracer zu simulieren, wurden die atmosphärische Eintragsfunktionen mit der in Abschnitt 1.5 beschriebenen Methode modifiziert. Die besten Modellergebnisse konnten mit dieser Eintragsfunktion mit der gleichen effektiven Porosität von 0,07 wie für  $^{85}\text{Kr}$  simuliert werden. Berechnete und gemessene Konzentrationen von  $\text{SF}_6$  stimmen an den Grundwassermessstellen GWM AB, GWM II und GWM III gut überein (Abbildung 30). An GWM IV, TB 1 und TB 2 sind die  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen zwischen 1992 und 1994 wie oben beschrieben überhöht. Die durch die Überhöhung gestörten Messwerte können daher nicht im Sinne einer Datierung ausgewertet werden. Auf der anderen Seite scheinen die nicht-überhöhten Konzentrationen nur aufgrund des Eintrags aus der Atmosphäre zustande gekommen zu sein. Dies bestätigen auch die berechneten  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen an den Messstellen TB1, TB2 und GWM IV. Über die mögliche Ursache von überhöhten  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen im Grundwasser siehe Abschnitt 1.3.5. 1995 scheinen die gemessenen Konzentrationen im TB 1 und TB 2 wieder abzufallen, während in der Messstelle GWM IV kein klarer Trend zu erkennen ist.

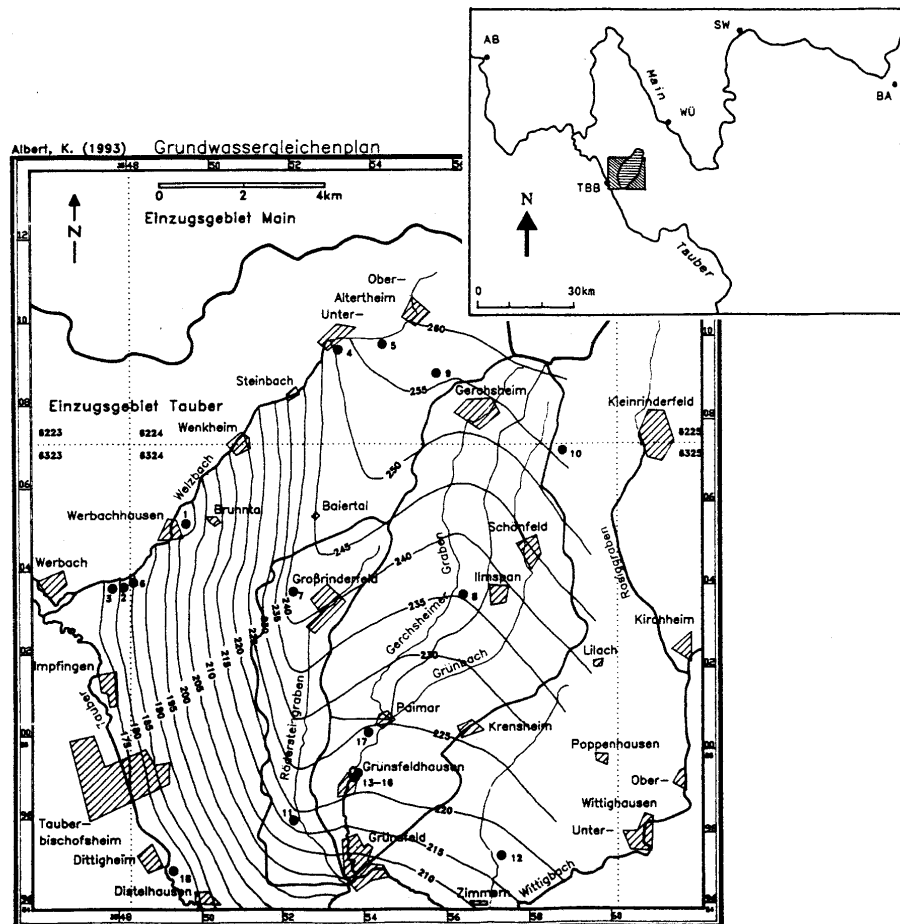
Erste Rechnungen zur Simulation des Transportes von F-113 im Aquifer mit der gleichen effektiven Porosität von 0,07 wie für  $^{85}\text{Kr}$  und  $\text{SF}_6$  resultierten in zu hohen F-113-Konzentrationen. Die besten Ergebnisse für F-113 wurden mit einer effektiven Porosität von  $n_e = 0,13$  erzielt. Ein so hoher Wert für die effektive Porosität führt aber zu unbefriedigenden Simulationsergebnissen für  $^{85}\text{Kr}$  und  $\text{SF}_6$ , welche eine effektive Porosität von 0,07 erfordern und mit  $^3\text{H}$ , welches eine eher kleinere effektive Porosität fordert. Da der F-113 Transport im Grundwasser möglicherweise durch Sorption am Aquifermaterial beeinflusst ist, wurde eine lineare, instantane und reversible Adsorption bei der Berechnung des F-113-Transportes berücksichtigt. Mit einer effektiven Porosität von 0,07 wurde ein Retardierungsfaktor von  $R = 1,5$  gebraucht, um die gemessenen F-113-Konzentrationen zu reproduzieren (*Bauer (1997)*, Abbildung 30).

Der retardierte Transport von F-113 wurde auch von anderen Autoren bereits beobachtet. *Ciccioli et al. (1980)* fanden Retardierungsfaktoren von F-113 in einer Sandsäule von  $R = 1,6$ . *Cook et al. (1995)* bestimmten Retardierungsfaktoren von F-113-Transport relativ zu dem von  $^3\text{H}$  und F-12 von  $R = 1,4$  und  $1,7$ . Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Multitracerstudie, welche F-113 sowie nicht-retardierte Tracer (etwa  $^{85}\text{Kr}$ ) benutzt, die Möglichkeit bietet, die mittleren Sorptionseigenschaften eines Aquifers auf einer regionalen Skala zu bestimmen. Sorptionscharakteristiken können von F-113 auf vergleichbare organische Moleküle, zum Beispiel chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe übertragen werden, indem zunächst der Verteilungskoeffizient  $K_d$  für F-113 vom Retardierungsfaktor entsprechend Gleichung (8) abgeleitet wird. Im

nächsten Schritt kann der  $K_d$ -Wert für einen vergleichbaren organischen Stoff vom  $K_d$ -Wert für F-113 mit der Hilfe von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe, zum Beispiel Löslichkeiten in Wasser oder Octanol-Wasser Gleichgewichtskoeffizienten abgeleitet werden. Durch dieses Verfahren kann man zu einer halb-quantitativen Abschätzung vom mittleren regionalen Transport dieser Stoffe gelangen. Eine Abschätzung der Sorption dieser Stoffe ist nicht nur wichtig für die Bestimmung ihrer Verweilzeit im Aquifer, sondern auch für die Quantifizierung der Gesamtmasse einer Kontamination im Aquifer, da selbst geringe Sorption die Gesamtmasse eines Schadstoffes im Grundwasser deutlich erhöhen kann. F-113 als ein Retardierungstracer könnte damit für die Vorhersage von Schadstofftransport und Sanierungsdauern bei Kontaminationen mit retardierten Substanzen hilfreich sein. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, weil die Bestimmung der regionalen effektiven Sorption im Labor kaum durchführbar ist, da zur Bestimmung repräsentativer Parameter enorme Mengen von Messungen notwendig sind. Erschwerend kommt hinzu, dass die Ergebnisse von Laborstudien nur bedingt auf Feldbedingungen übertragbar sind, sondern zunächst einer in der Regel ungenauen upscaling-Prozedur unterzogen werden müssen. Obwohl noch weitere Entwicklung zum Verständnis des Transportes von F-113 im Aquifer notwendig ist, ist schon erkennbar, dass reaktive Tracer wie F-113 zum Verständnis des regionalen Transportes im Aquifer wesentlich beitragen können.

### 3.3 Fallstudie Großrinderfeld

Eine weitere Multitracerstudie in einem nitratbelasteten Muschelkalkaquifer wurde im Gebiet Großrinderfeld nordöstlich von Tauber-Bischofsheim durchgeführt. Zur Untersuchung der Dynamik des Aquifers wurden hier Zeitreihen der Tracer gemessen und versucht, diese mit einer numerischen Simulation nachzubilden.



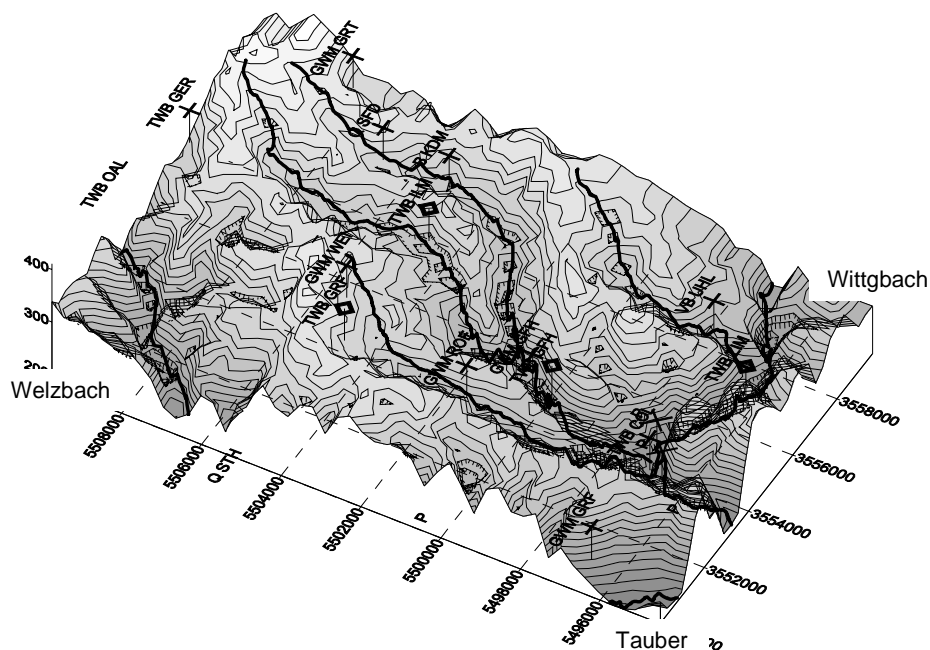
**Abbildung 31:** Topographische Karte und Grundwasser-Isohypsen des Gebietes Großrinderfeld nach Messungen von *Albert, (1993)*. Als schwarze Punkte markiert sind die Messstellen zwischen denen die Wasserstände zur Konstruktion des Höhengleichenplans interpoliert wurden. Das Gebiet liegt zwischen Tauber-Bischofsheim und Würzburg im Dreieck von Main und Tauber (rechts oben). Die Vorfluter des Aquifers werden durch Welzbach, Tauber, Wittigbach und dem unteren Verlauf des Grünbaches gebildet. Der Grundwasserstrom verläuft etwa von Nordosten nach Südwesten (aus: *Albert, (1993)*)

### 3.3.1 Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet Großrinderfeld liegt in Baden-Württemberg nordöstlich von Tauber-Bischofsheim (Abbildung 31). Der Aquifer besteht aus dem oberen, mittleren und unteren Muschelkalk, wobei dem oberen Muschelkalk eine nur untergeordnete

Rolle als Grundwasserleiter zukommt (*Simon und Weinzierl (1992)*). Die Vorflut wird von Tauber, Wittgbach, Welzbach und Grünbach im unteren Verlauf gebildet. Am nordöstlichen Rand begrenzt eine Wasserscheide das Gebiet (*Hurler und März (1991)*). Es ist geologisch und hydrogeologisch ausführlich in *Albert (1993)* beschrieben.

In Abbildung 32 ist die Topographie eines Gebietsausschnitts dargestellt. Die Vorfluter sind tief in das Gelände eingeschnitten. Im Gegensatz dazu erstrecken sich Rödersteingraben, Gerchsheimer Graben und Grünbach sowie Uhlberger Graben bis zu hohen topographischen Höhen. Die geologische Karte zeigt, dass die Vorfluter in den unteren Muschelkalk eingeschnitten sind, während sich Rödersteingraben, Gerchsheimer Graben und Grünbach sowie Uhlberger Graben bis auf den oberen Muschelkalk und den unteren Keuper erstrecken.



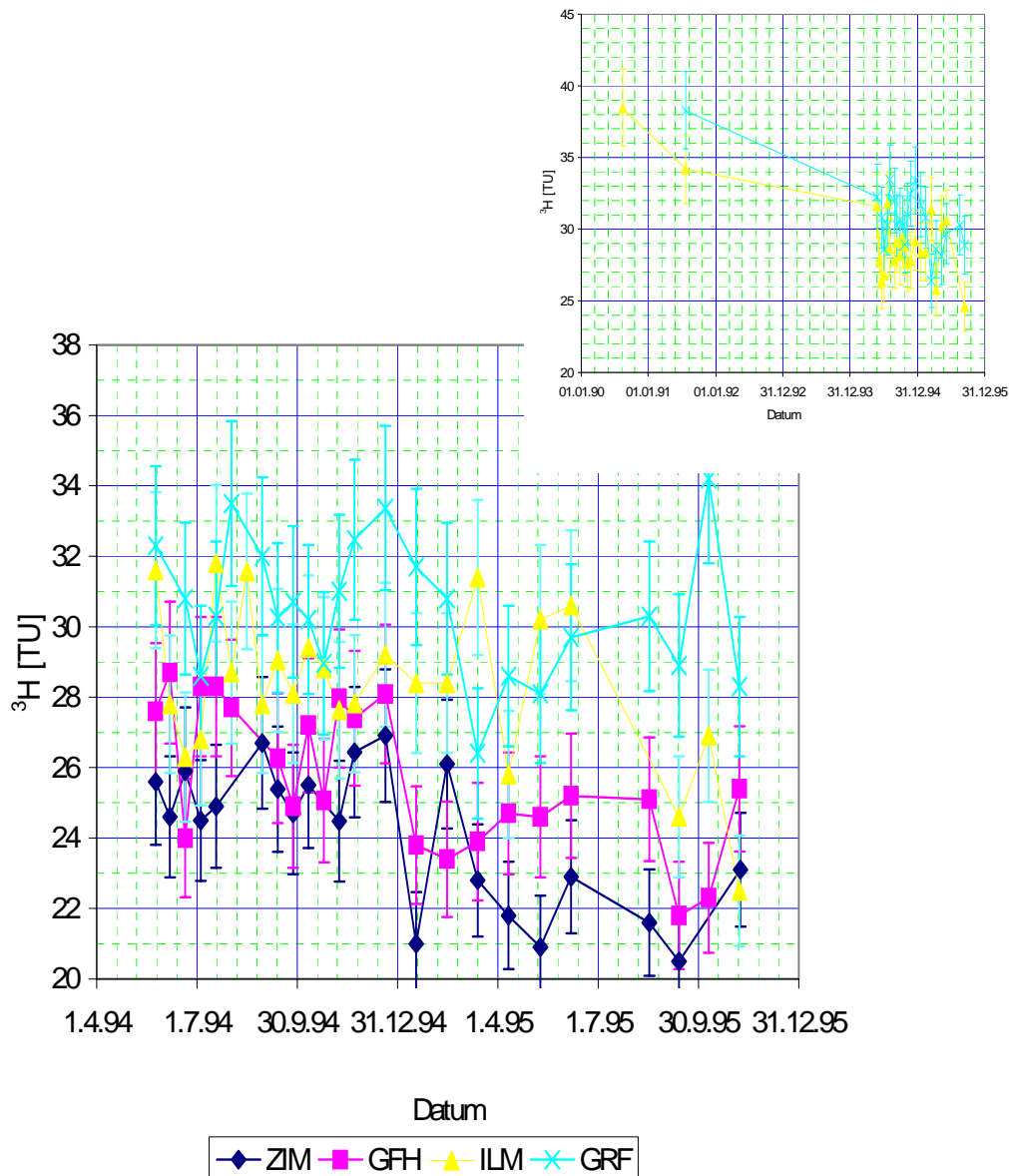
**Abbildung 32:** Topographie eines Gebietsausschnittes nach Daten des Landesvermessungsamtes Baden-Württemberg. Mit eingezeichnet sind die Messstellen zur Pegel- beziehungsweise Tracermessung: Rauten bezeichnen Brunnen und Pluszeichen markieren Grundwassermessstellen.

Gemessene Transmissivitäten sind in *Fritz (1975)*, *Fritz (1977)*, *Fritz (1978a)*, *Fritz (1978b)* und *Hurler und März (1991)* zusammengestellt. Demnach sind die Transmissivitäten am größten um Grünsfeld-Hausen (etwa  $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Am Brunnen Großrinderfeld wurden  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  und am Brunnen Ilmspan  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  gemessen.

Messungen der Speicherfähigkeiten liegen nur für die Brunnen Grünsfeld-Hausen vor (*Simon (1980)*). Demnach liegen die Speicherkoeffizienten dort bei etwa  $2,4 \cdot 10^{-4}$ . Angaben über gespannte Verhältnisse liegen für sieben Messstellen vor. Demnach hob sich beim Bohren nach dem ersten Wasserzulauf der Wasserspiegel bei den Messstellen Rödersteingraben, Weilergraben und Grünsfeld-Hausen, sowie bei den

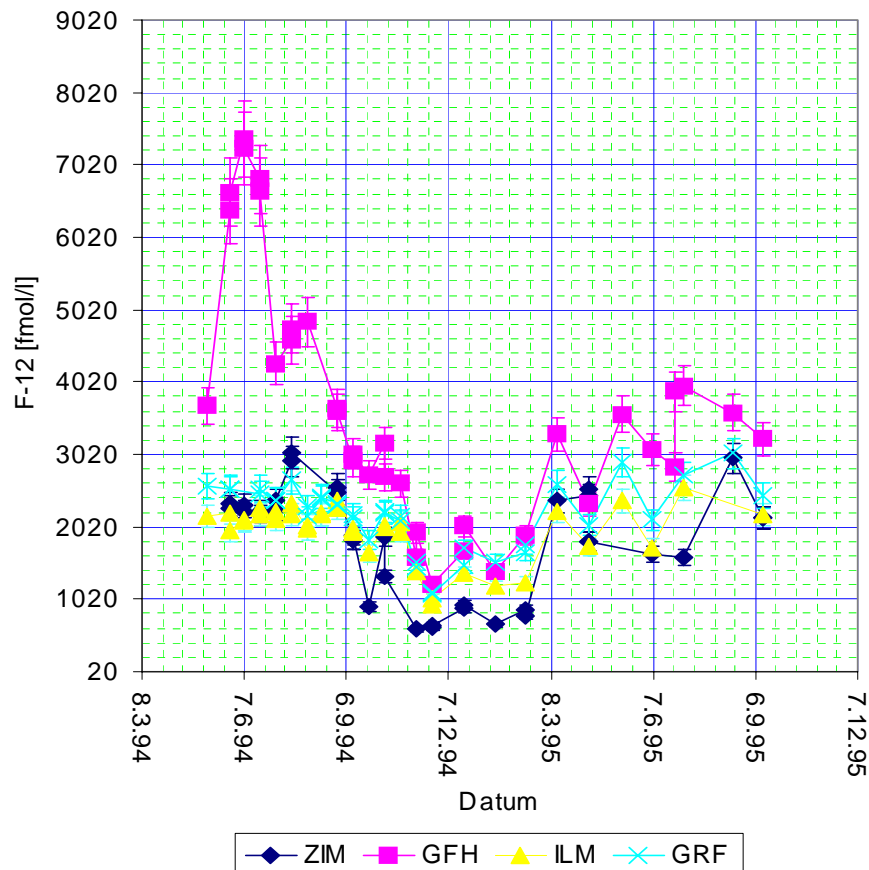


Brunnen Ilmspan, Großrinderfeld und Grünsfeld-Hausen (*Simon und Weinzierl (1992), Fritz (1978b), Simon (1988), Fritz (1975)* und Ausbaupläne). *Simon (1980)* schließt aus den geringen Speicherkoeffizienten für den Raum Grünsfeld-Hausen ebenfalls auf gespannte Verhältnisse. *Ebhardt und Rajab (1978)* geben an, dass an der Grenze vom oberen zum mittleren Muschelkalk am Welzbach zahlreiche Quellen austreten, was als Hinweis auf undurchlässige Schichten gedeutet wird.



**Abbildung 33:** Gemessene Tritiumkonzentrationen an den Brunnen der Zeitreihe. Die gemessenen Konzentrationen zeigen einen leicht abfallenden Trend, was besonders deutlich wird, wenn man drei Messwerte vom Wasser der Brunnen ILM und GRF mit einbezieht, die im Rahmen von Vorstudien gemessen wurden (Graphik rechts oben, *Oster et al., (1996b), Harald Oster, persönliche Mitteilung*)

Die Grundwasserneubildung wurde von *Albert (1993)* aufgrund von Niederschlags- und Abflussmessungen an Quellen und Vorflutern bestimmt. Nach diesen Messungen ist die Grundwasserneubildung stark zeitabhängig mit Maxima im Frühjahr und verschwindender Neubildung im Rest des Jahres.



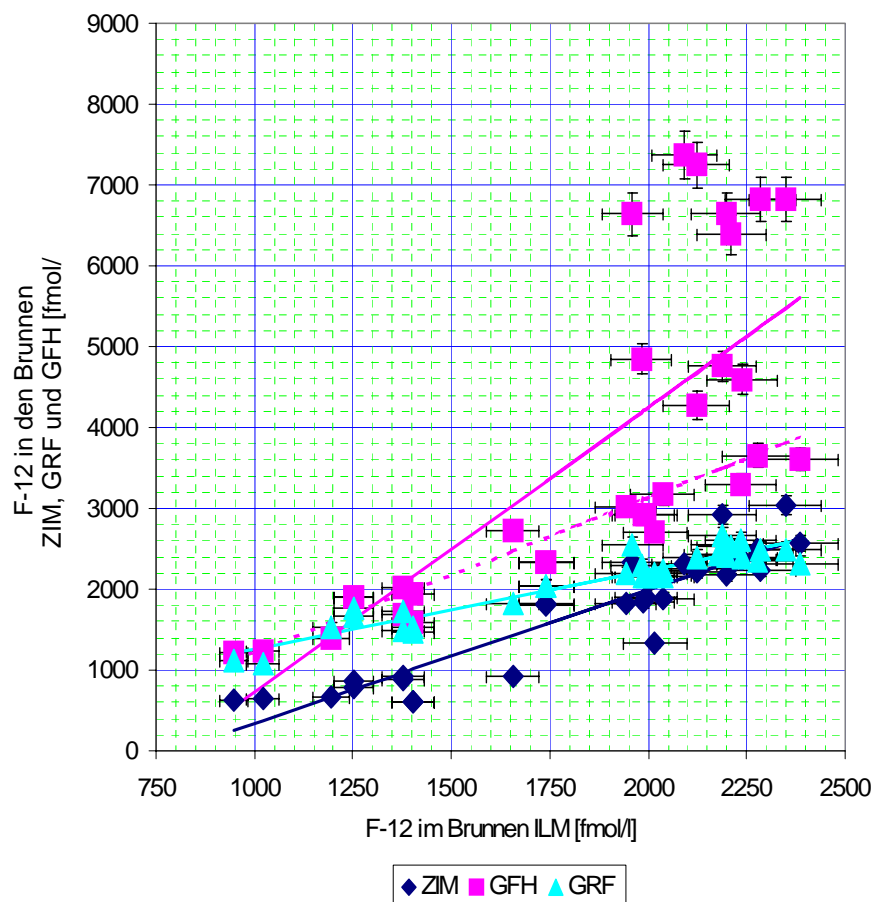
**Abbildung 34:** Gemessene F-12-Konzentrationen an den Brunnen der Zeitreihe. Die gemessenen Konzentrationen zeigen einen deutlichen Jahresgang mit hohen Konzentrationen in den Sommermonaten und niedrigen in den Wintermonaten. Die höchsten Konzentrationen am Brunnen GFH liegen über denen rezenten Wassers und sind vermutlich durch Kontamination beeinflusst.

### 3.3.2 Messergebnisse

Zur Untersuchung der Dynamik des Kluftgrundwasserleiters im Gebiet Großrinderfeld wurde an vier ausgewählten Probenahmestellen eine Zeitreihe gemessen, bei der in anfangs zweiwöchigem, später vierwöchigem Abstand Probenahmen zur Messung der Tracer  $^3\text{H}$ , Neon-Isotope und der FCKW durchgeführt wurden. Probenahmestellen sind die Brunnen Großrinderfeld (GRF), Ilmspan (ILM), Grünsfeld-Hausen (GFH) und Zimmern (ZIM) (vergleiche Abbildung 32). Die Zeitreihe beginnt am 6.5.1994. Routinemäßig wurde bei jeder Probenahme Piezometerhöhe, Leitfähigkeit, Sauerstoffkonzentration und Temperatur gemessen. Das Grundwasser im Gebiet ist

generell aerob mit Ausnahme des Wassers, das in der Grundwassermessstelle Weilergraben gefördert wird (*Ernst Walter, persönliche Mitteilung*). Von allen übrigen Messstellen hat der Brunnen ZIM die geringste Sauerstoffkonzentration von etwa 5,4 mg/l.

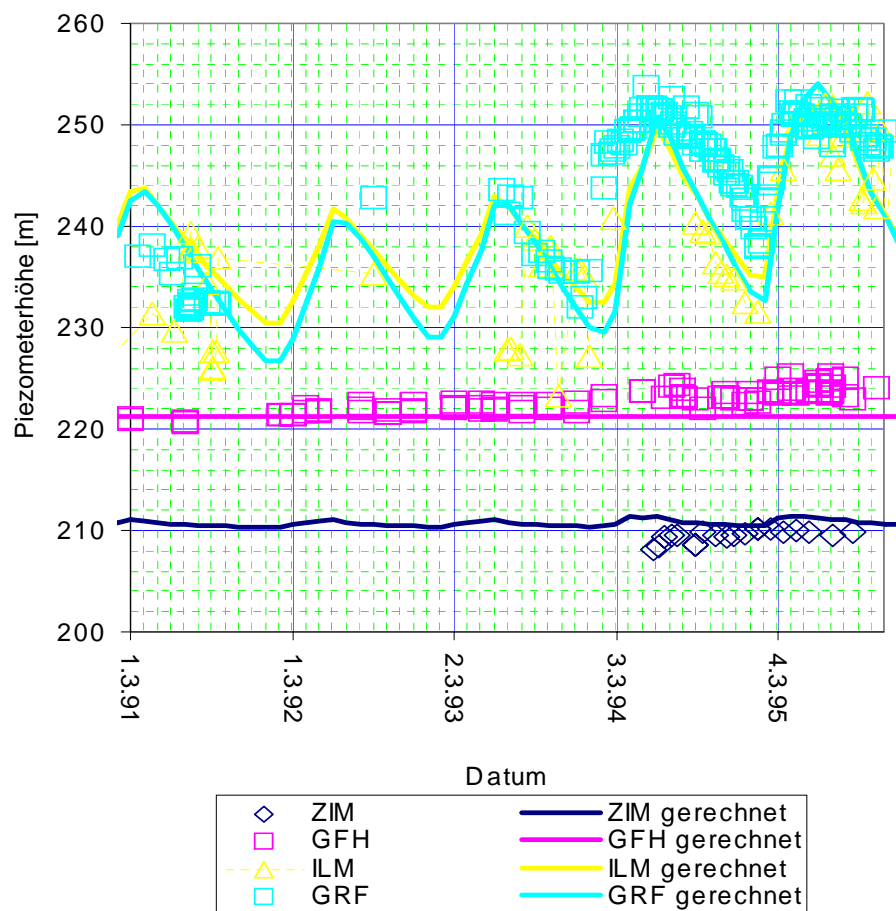
Die im Rahmen der Zeitreihe gemessenen  $^3\text{H}$ -Konzentrationen zeigt Abbildung 33. Trotz der breiten Streuung der Tritiumkonzentrationen, lässt sich ein abfallender Trend erkennen. Dies wird besonders deutlich, wenn man drei Messwerte in die Betrachtung mit einbezieht, die im Rahmen von Vorstudien einige Jahre vor Beginn der Zeitreihe an den Brunnen ILM und GRF gemessen wurden (*Oster et al. (1996), Harald Oster (persönliche Mitteilung)*, siehe Grafik rechts oben in Abbildung 33).



**Abbildung 35:** Korrelation der F-12-Konzentrationen an den verschiedenen Brunnen. Der Korrelationskoeffizient liegt für die Brunnen GRF, ZIM und GFH bei Nichtberücksichtigung der überhöhten Werte am Brunnen GFH (gestrichelte Regressionslinie) über 0,9.

Im Gegensatz zu Tritium zeigen F-11 und F-12 einen deutlichen Jahresgang mit hohen Konzentrationen im Sommer und niedrigen Konzentrationen im Winter (Abbildung 34). Ähnliche jahreszeitliche Abhängigkeiten der gemessenen FCKW-Konzentrationen im Grundwasser sind von *Oster (1994)* im Rahmen von Untersuchungen an Quellen des

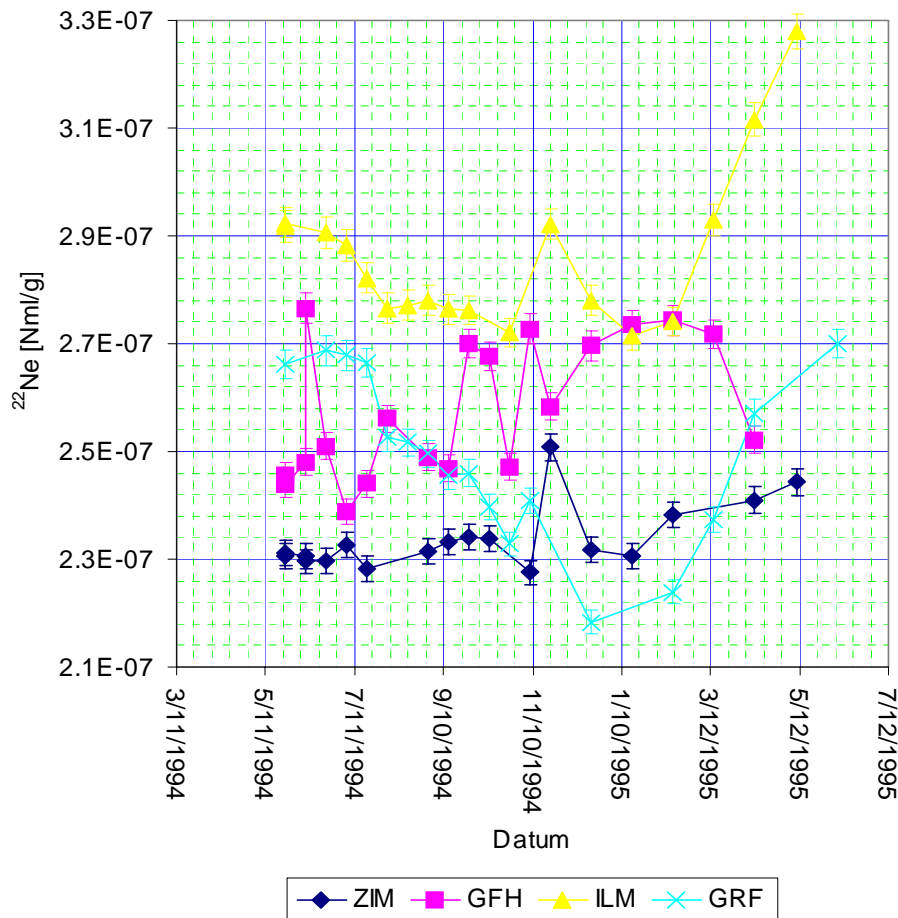
Pfälzer Waldes gefunden worden. Die hohen Konzentrationen am Brunnen GFH im Sommer 1994 liegen über dem Lösungsgleichgewicht mit der aktuellen Konzentration von F-12 in Luft. Die Ursache hierfür ist vermutlich, dass die ungesättigte Bodenzone im Bereich des Brunnen GFH nur sehr gering mächtig ist (im Sommer 1994 betrug der Abstand zwischen Wasserspiegel und Geländoberkante etwa 0,5 m). Damit werden atmosphärische Schwankungen der FCKW-Konzentrationen in der Luft nur wenig gedämpft (vergleiche Abschnitt 1.6) und Kontaminationen können leichter die ungesättigte Bodenzone durchdringen. Selbst wenn die sehr hohen Werte im Sommer 1994 am Brunnen GFH unberücksichtigt bleiben, sind für F-12 immer noch Schwankungen von etwa 60 % (ZIM), beziehungsweise 40 % (GRF) und 30 % (ILM) vom Mittelwert zu verzeichnen. Für F-11 ergibt sich ein qualitativ ähnlicher Befund, wobei die Schwankungsbreiten etwas geringer ausfallen.



**Abbildung 36:** Gemessene und berechnete Piezometerhöhen an den Brunnen der Zeitreihe. Daten nach *Ernst Walter, (persönliche Mitteilung)* und eigene Messwerte

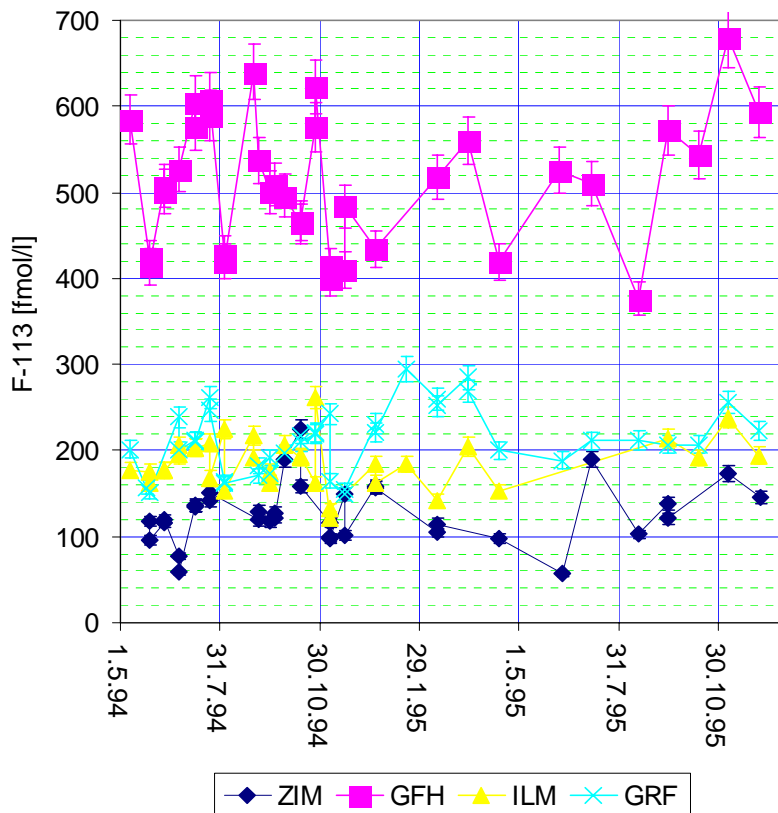
Die auffallende Korrelation zwischen den gemessenen F12-Konzentrationen an den verschiedenen Brunnen ist in Abbildung 35 dargestellt. Die Korrelationskoeffizienten liegen bei allen Brunnen mit Ausnahme des Brunnen GFH über 0,9. Auffallend ist, dass nur die überhöhten Konzentrationen am Brunnen GFH nicht mit den Konzentrationen an den anderen Stellen korrelieren. Lässt man die überhöhten Konzentrationen im

Brunnen GFH unberücksichtigt, so ergibt sich ebenfalls ein Korrelationskoeffizient  $> 0,9$  (gestrichelte Linie in Abbildung 35). Für die Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich ein mittlerer Wert von  $m = 1,37 \pm 0,35$ .



**Abbildung 37:** Gemessene  $^{20}\text{Ne}$ -Konzentrationen an den Brunnen der Zeitreihe.

Die Periode in den Ganglinien der Piezometerhöhen und den Ganglinien der F-11- und F-12-Konzentrationen sind identisch. Messungen der Piezometerhöhen wurden Ausbauplänen, Fritz (1975), Fritz (1977), Fritz (1978a), Fritz (1978b), Hurler und März (1991; Simon (1980), Ernst Walter, (persönliche Mitteilung) sowie eigenen Messungen entnommen. Abbildung 36 zeigt gemessene sowie vorgehend die im Rahmen der numerischen Simulation berechneten Piezometerhöhen an den Brunnen der Zeitreihe. Für die Brunnen ILM und GRF kann man einen Jahresgang mit Maxima im Sommer erkennen. Der Brunnen ILM zeigt zusätzlich noch kurzfristige starke Schwankungen, die durch das Ein- und Ausschalten der Pumpe verursacht werden. Für die Brunnen ZIM und GFH kann ein Jahresgang in den Piezometerhöhen nicht beobachtet werden. Diese Brunnen liegen in unmittelbarer Nähe der Vorfluter Wittigbach und Grünbach, so dass die Wasserstände in den Brunnen stark an die zeitlich konstanten Wasserstände in den Vorflutern geknüpft sind.

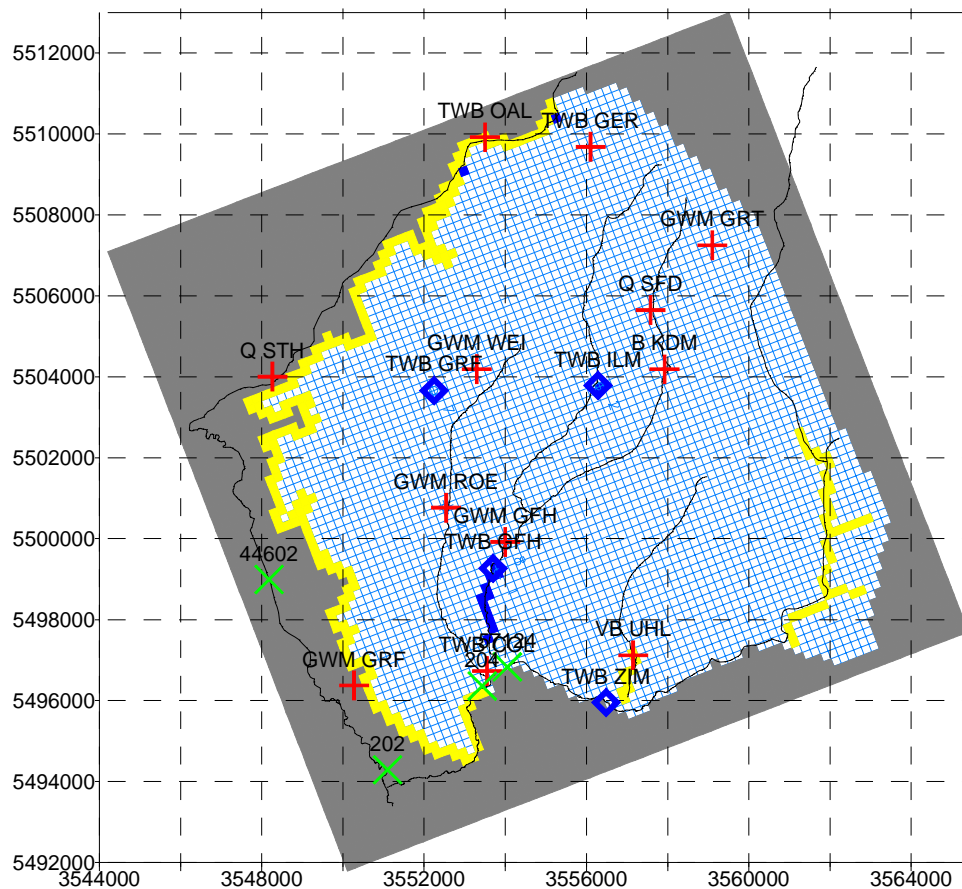


**Abbildung 38:** Gemessene F-113-Konzentrationen an den Brunnen der Zeitreihe. Die gemessenen Konzentrationen zeigen nur wenig zeitliche Variation, sind aber für die verschiedenen Messstellen unterschiedlich.

Die Messergebnisse für das Neon-Isotop  $^{20}\text{Ne}$  sind in Abbildung 37 dargestellt. Die Fehler wurden zu 1 % abgeschätzt (vergleiche Abschnitt 1.3.3). Der Brunnen ILM hat mit 5 % vom Mittelwert die größte Variation in  $^{20}\text{Ne}$ . Für die Brunnen GRF und ILM liegen die  $^{20}\text{Ne}$ -Konzentration im Sommer tendenziell höher und im Winter niedriger, was mit den gemessenen Wasserständen in diesen Brunnen korreliert (Abbildung 36). Bei den Brunnen ZIM und GFH ist ein solcher Jahresgang nicht zu beobachten. Für  $^{22}\text{Ne}$  ergibt sich qualitativ das gleiche Bild. Das Verhältnis der Neon-Isotope ist zeitlich und räumlich konstant und gleich dem Verhältnis von  $^{20}\text{Ne}$  zu  $^{22}\text{Ne}$  in Luft.

Die aus den Ne-Isotopen berechneten Luftüberschüsse zeigen den gleichen Verlauf mit der Zeit. Sie betragen im Mittel 3,26 NmL/Luft/kgH<sub>2</sub>O (ZIM), 4,71 NmL/Luft/kgH<sub>2</sub>O (GFH), 6,44 NmL/Luft/kgH<sub>2</sub>O (ILM) und 4,19 NmL/Luft/kgH<sub>2</sub>O (GRF). Die Luftüberschusskorrektur für die FCKW kann damit vernachlässigt werden (vergleiche Abschnitt 3.2.3). Der Jahresgang des Luftüberschusses ist mit den Wasserständen in den jeweiligen Brunnen korreliert. Der Grund dafür ist, dass der Luftüberschuss durch Wasserspiegelschwankungen erzeugt wird (Abschnitt 1.7).

Die gemessenen F-113-Konzentrationen schließlich sind in Abbildung 38 dargestellt. Im Gegensatz zu F-11 und F-12 kann ein Jahresgang der F-113-Konzentration nicht beobachtet werden. Die höchsten Konzentrationen sind im Brunnen GFH zu finden, die niedrigsten am Brunnen Zimmern.



**Abbildung 39:** Modellnetz für die erste Schicht. Grau markiert inaktive, weiß aktive Zellen und schwarz Zellen mit Festpotential. Hellgrau markiert sind Zellen, die als Drainagen eingegeben sind. Rauten markieren die Brunnen der Zeitreihe, Pluszeichen Grundwassermessstellen und diagonale Kreuze Pegel, für die Wasserstandsdaten in den Vorflutern vorlagen.

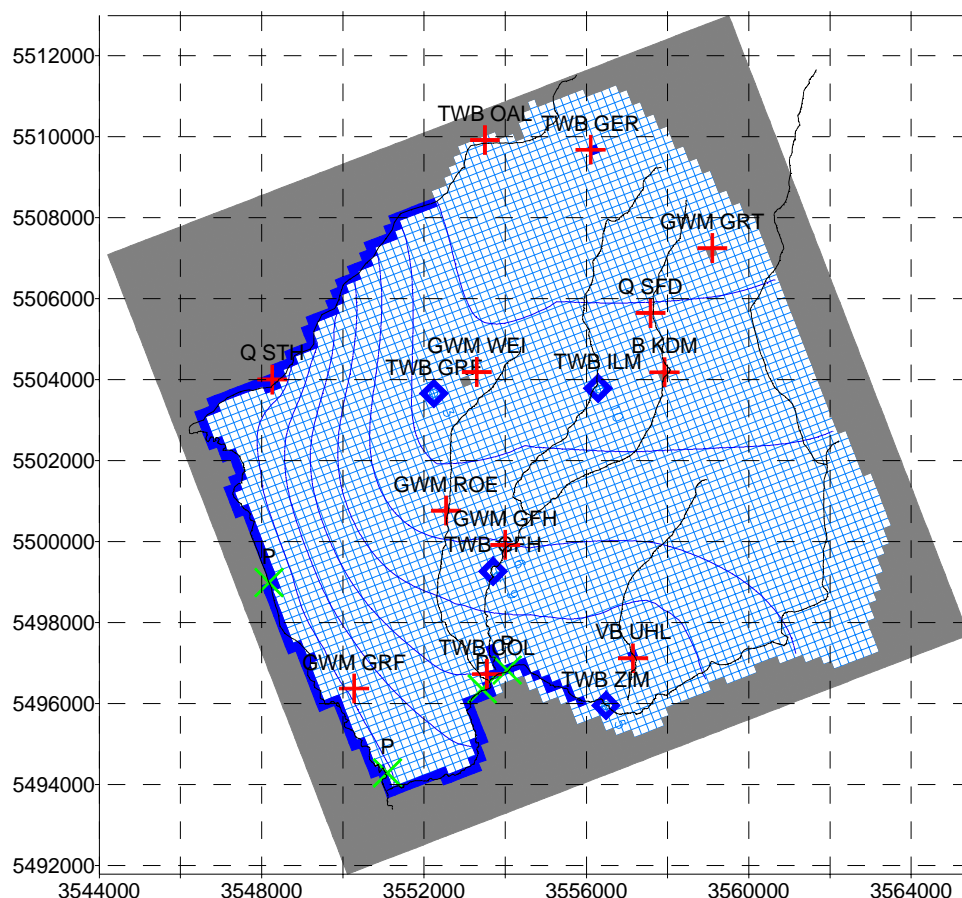
### 3.3.3 Auswertung

Die Strömung des Grundwassers und Transport der gemessenen Tracer sollten numerisch simuliert werden. Dabei wurde für die Strömung das Programm MODFLOW und für den Transport das Programm MT3D verwendet (Abschnitt 1.8.1). Das Modellgebiet wurde horizontal in 82 x 82 Zellen unterteilt. Dies entspricht einer Zellweite von 200 m. Zur Tiefenauflösung wurden 2 Schichten gewählt. Die erste Schicht umfasst den oberen und mittleren Muschelkalk, die zweite Schicht den unteren Muschelkalk. Das Ausstreichen des oberen/mittleren Muschelkalkes im Gebiet wurde durch Drainagen in der ersten Schicht simuliert, während die Vorfluter als Festpotentiale im Wesentlichen in der zweiten Schicht eingegeben wurden. Die Lage der Grenze



zwischen unterem und mittlerem Muschelkalk wurde nach *Hurler und März (1991)* eingegeben, die Schichtmächtigkeiten nach *Albert (1993)* und *Ebhardt und Rajab (1978)* abgeschätzt.

Die Lage der Vorfluter wurde der topographischen Karte entnommen. Der Wasserstand in den Vorflutern wurde in den Zellen, die die Messpegel beinhalten, zeitlich konstant mit den Mittelwerten der an den Pegeln gemessenen Wasserständen eingegeben (Daten freundlicherweise zur Verfügung gestellt von der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg). Zwischen den Messpegeln wurde der Wasserstand im Vorfluter linear interpoliert. An den Stellen an denen keine Daten über Wasserstände vorlagen, wurden die Wasserstände aus Ansatzhöhen von in der Nähe liegenden Bohrungen beziehungsweise topographischen Höhen abgeschätzt. Die Modellnetze mit den Vorflutern beziehungsweise Drainagen und den Messstellen zeigen die Abbildungen 39 und 40.

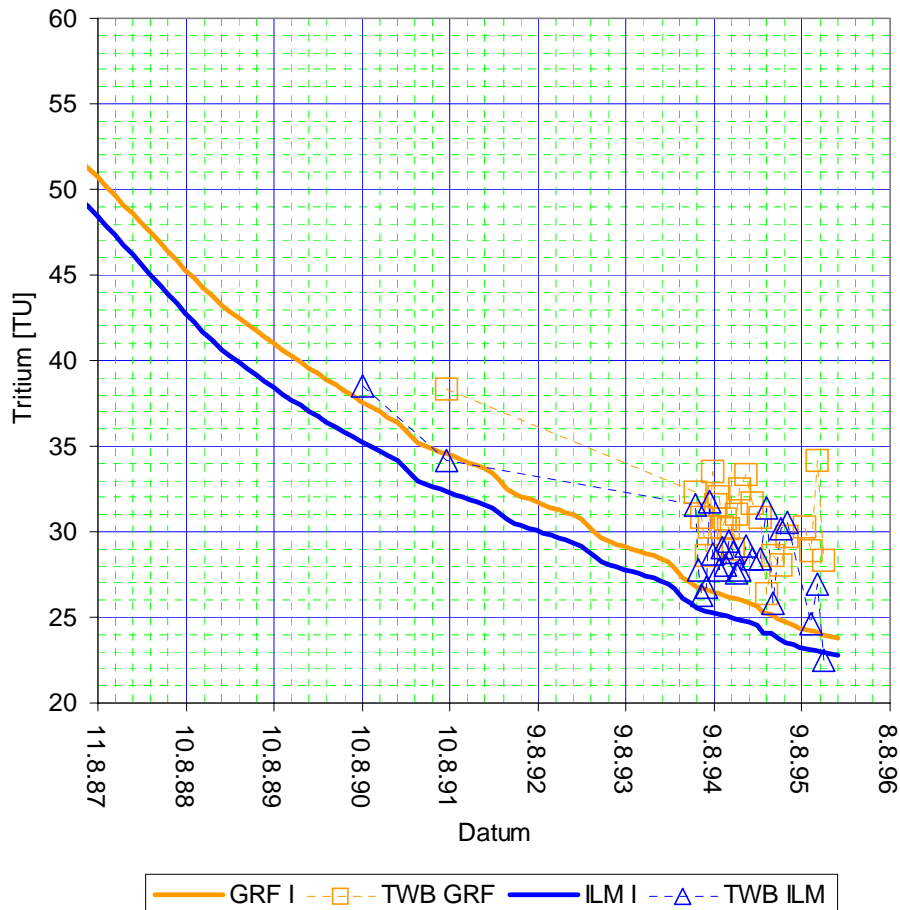


**Abbildung 40:** Das Modellnetz für die zweite Schicht. Legende wie für Abbildung 39. Mit eingezeichnet sind berechnete Höhengleichen mit einem Abstand von 10 m. Die Linie mit der höchsten Höhe liegt bei 243 m.

Die Simulationsdauer des Modells reicht von Januar 1940 bis Mai 1996. Die Zeit wurde zur Berechnung der Strömung etwa monatlich diskretisiert. Wegen der hohen Variabilität der Grundwasserneubildung wurde die Strömung instationär berechnet. Für die Berechnung des Transportes wurde eine feinere zeitliche Diskretisierung gewählt,



die sich am Brunnen-Kriterium orientierte (Abschnitt 1.8.1). Für die Anfangspiezometerhöhen wurde die berechnete Höhenverteilung aus einer stationären Simulation mit mittlerer Neubildung gewählt. Die Strömung wurde mit der Methode der Finiten Differenzen und der Transport, da es sich um eine instationäre Strömung handelt, mit dem Charakteristikenverfahren berechnet (Abschnitt 1.8.1.2).

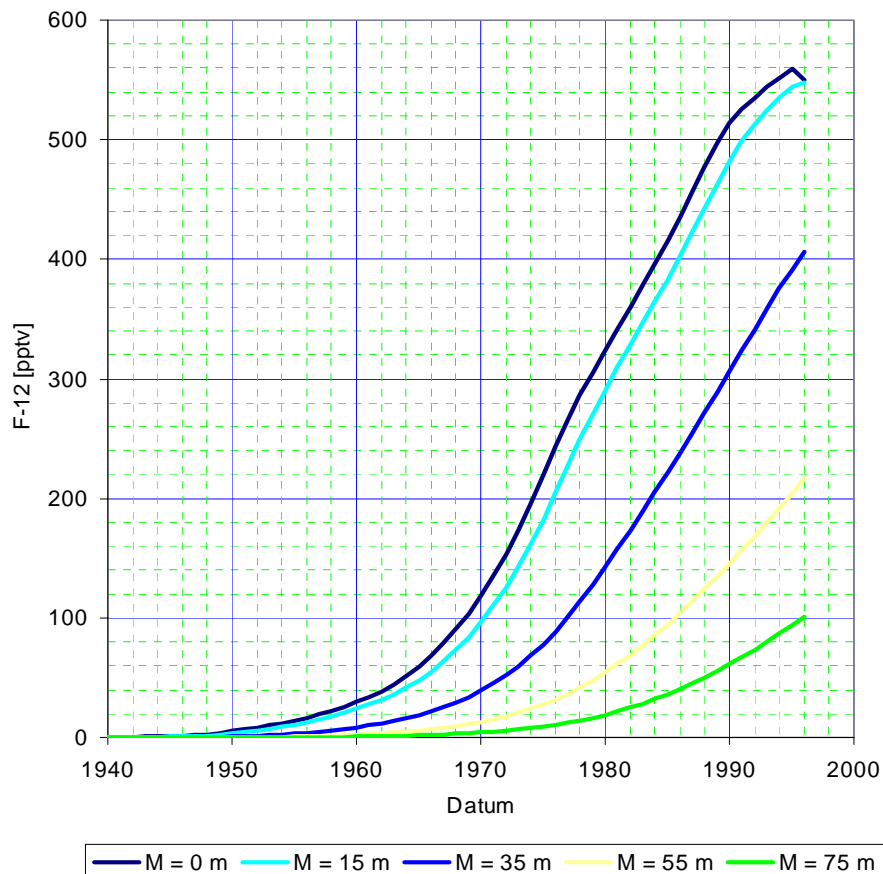


**Abbildung 41:** Gemessene und berechnete  $^3\text{H}$ -Konzentrationen für die Brunnen ILM und GRF.

Die Abbildung 39 zeigt die mit diesem Modell berechneten Piezometerhöhen. Die Höhen fallen von Nordost nach Südwest. Die Höhenlinien haben einen Abstand von 10 m, die Linie mit der höchsten Höhe liegt bei 243 m über NN. In der ersten Schicht sind große Bereiche trocken, da sich der Wasserspiegel im unteren Muschelkalk befindet. Berechnete und gemessene Höhenganglinien zeigt Abbildung 36. Die gemessenen Ganglinien können durch das Modell gut nachgebildet werden. Beim Brunnen ILM wurden die Wasserstände bei ausgeschalteter Pumpe simuliert.

Die Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone überstreicht im Untersuchungsgebiet einen weiten Bereich von etwa 1 m am Brunnen GFH bis zu etwa 80 m an der Grundwassermessstelle Weilergraben. Nur ein sehr kleiner Teil davon besteht aus

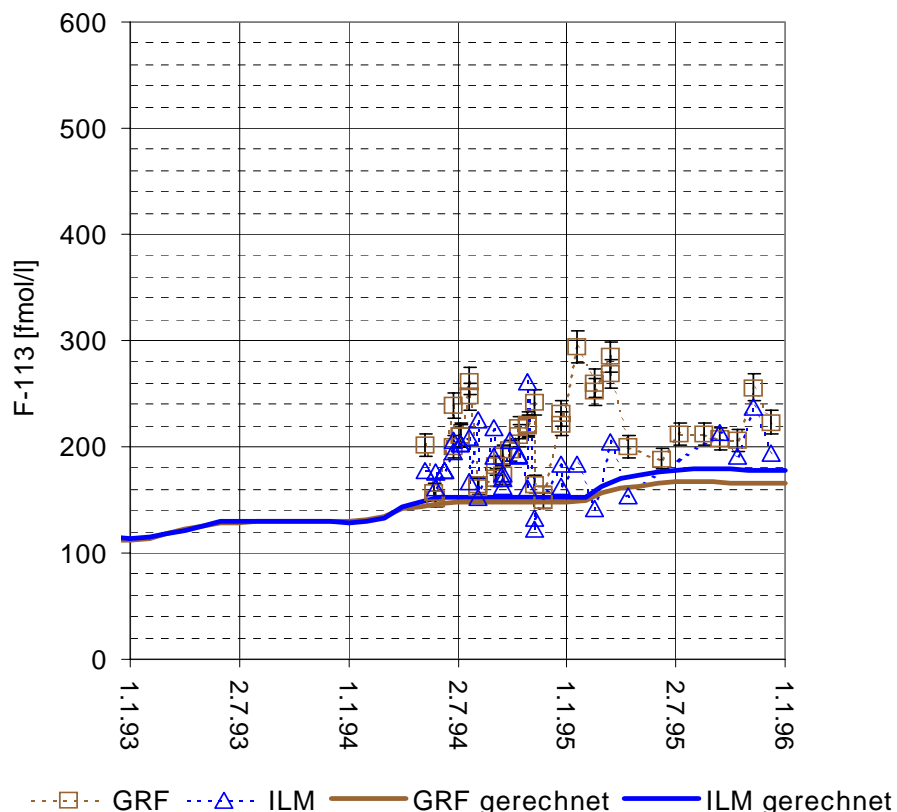
Löss. Die Mächtigkeit der Lössschicht variiert von wenigen cm bis zu maximal 3,1 m (Albert (1993)). In der darunter liegenden ungesättigten Gesteinszone ist die Sickerwassergeschwindigkeit vermutlich wesentlich schneller. Die Aufenthaltszeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone sollte daher kurz und wenig variabel sein. Sie wurde pauschal mit drei Jahren angenommen.



**Abbildung 42:** Berechnete Konzentrationen von F-12 am Grundwasserspiegel als Funktion der Mächtigkeit  $M$  der ungesättigten Zone unter der Annahme eines rein diffusiven Transportes mit einem Diffusionskoeffizient von  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  und einer regionalen Überhöhung von 12 %.

Die unter diesen Annahmen berechneten  $^3\text{H}$ -Konzentrationen für GRF und ILM zeigt Abbildung 41. Zum Vergleich sind die gemessenen  $^3\text{H}$ -Konzentrationen mit aufgetragen. Die Porosität liegt in beiden Schichten bei 7 % um den Brunnen GRF und bei 10 % um den Brunnen ILM. Die Berechnung für die Brunnen ZIM und GFH war aus praktischen Gründen nicht durchführbar. In der Umgebung dieser Brunnen treten recht hohe vertikale Flüsse auf bei gleichzeitig sehr geringen Abständen zwischen Wasserspiegel und Schichtsohle der ersten Schicht. Zur Einhaltung der numerischen Stabilitätskriterien waren damit sehr kurze Zeitschritte von wenigen hundert Sekunden notwendig, so dass die Rechnungen nicht in vernünftigen Zeiträumen durchgeführt werden konnten.

Die berechneten  $^3\text{H}$ -Konzentrationen folgen recht gut dem Verlauf der gemessenen Konzentrationen. Insgesamt liegen sie jedoch etwas zu tief. Eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen kann durch eine höhere Porosität erreicht werden. Doch sind dafür Porositäten von über 13 % erforderlich, die in einem klüftigen Muschelkalkaquifer nicht zu erwarten sind. Möglicherweise wurde die Aufenthaltszeit in der ungesättigten Bodenzone unterschätzt.



**Abbildung 43:** Gemessene und berechnete F-113-Konzentrationen für die Brunnen ILM und GRF

Bei den großen Mächtigkeiten der ungesättigten Zone muss der diffusive Transport der gasförmigen Tracer durch die ungesättigte Zone berücksichtigt werden (Abschnitt 1.6). *Göltenboth (1997)* bestimmte die FCKW-Konzentrationen in Gesteinsluft an den Grundwassermessstellen Rödersteingraben und Weilergraben, deren Verfilterung bis über den Wasserspiegel reicht und fand effektive Diffusionskoeffizienten von  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-11),  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-12) und  $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (F-113). Unter der Annahme eines rein vertikalen, diffusiven Transportes durch die ungesättigte Bodenzone kann damit die Eintragsfunktion für verschiedene Tiefen der ungesättigten Bodenzone berechnet werden (*Bauer (1997)*). In die Berechnung geht die regionale Eintragsfunktion ein (vergleiche Abschnitt 1.5). Messungen von Oberflächenwasser und Luftproben führten für 1994 zu einer regionalen Überhöhung von  $19 \pm 3 \%$  (F-11),  $12 \pm 9 \%$  (F-12) und 61

$\pm 24 \%$  (F-113) . Mit diesen Überhöhungen wurden die Reinluftkonzentrationen der FCKW nach der in Abschnitt 1.5 beschriebenen Methode auf die regionale Überhöhung korrigiert. Die Ergebnisse der Berechnung der Eintragsfunktion als Funktion der Mächtigkeit der ungesättigten Zone ist als Beispiel in Abbildung 42 für F-12 gezeigt.

Der Anstieg in der Eintragsfunktion von F-12 ist nach der Abbildung 42 in größeren Tiefen deutlich verzögert. Insbesondere das durch die zurück gehende regionale Überhöhung verursachte Maximum (Abschnitt 1.5) ist in den Eintragsfunktionen für größere Tiefen nicht zu erkennen.

Die Simulation der FCKW-Konzentrationen wurde für eine gemittelte Mächtigkeit der ungesättigten Zone in den Einzugsgebieten der Brunnen ILM und GRF von 60 m durchgeführt. Als Beispiel zeigt Abbildung 43 gerechnete und gemessene F-113-Konzentrationen für die Brunnen ILM und GRF. Den Rechnungen liegt die gleiche Porosität zugrunde wie der Berechnung des  $^3\text{H}$ -Transports. Das Modell gibt die F-113-Messwerte recht gut wieder, wobei die Konzentrationen noch etwas zu tief liegen. Eine Retardierung von F-113 scheint damit im Gebiet Großrinderfeld nicht vorzuliegen.

Für F-12 und F-11 ergibt sich ein qualitativ ähnliches Bild wie für F-113. Insbesondere kann die zeitliche Variabilität der Konzentrationen durch das numerische Modell nicht simuliert werden. Vermutlich handelt es sich bei dem Jahresgang von F-11 und F-12 um den Effekt, dass in Zeiten hoher Neubildung das neu gebildete Grundwasser schnell abfließt und in den Brunnen eine kurzzeitige Konzentrationserhöhung erzeugt. Um diesen Effekt numerisch zu simulieren, ist daher ein Modell mit wesentlich höherer Vertikalauflösung erforderlich. Dies ist mit einem hohen numerischen Aufwand verbunden. Als zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich, dass MT3D den Transport in Zellen, die periodisch trocken fallen und wieder bewässert werden, nicht berechnen kann. Aus diesem Grund ist noch weitere Modellentwicklung notwendig, um den Jahresgang von F-11 und F-12 numerisch zu simulieren. Insgesamt kann die Strömungsdynamik des Systems damit als verstanden gelten, während zum Verständnis der Dynamik des Transports noch weitere methodische Entwicklungsarbeit erfolgen muss.

## Ausblick

In dieser Arbeit wurden Multitracerstudien mit Hilfe anthropogen erzeugter Spurenstoffe durchgeführt. Es wurde versucht, die Stärken und Schwächen der Methode herauszuarbeiten. Für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet bieten sich folgende Ansätze an:

- Neue Tracer zur Datierung von Grundwasser sollten systematisch entwickelt werden. Dies wurde in dieser Arbeit für Schwefelhexafluorid durchgeführt. Damit ein Stoff als Datierungstracer Verwendung finden kann, müssen verschiedene Voraussetzungen gegeben sein. Zum einen muss der Transportmechanismus im Grundwasser bekannt sein. Zum anderen müssen Quellen und Senken des Stoffes im Grundwasser in Abhängigkeit von der Zeit über den gesamten Eintragszeitraum bekannt sein. Ein wichtiges Potential stellen in diesem Zusammenhang anthropogen erzeugte Spurenstoffe dar, insbesondere, wenn das Einbringen des Spurenstoffes in die Umwelt durch den Menschen aus gesundheitlichen oder sonstigen Gründen bedenklich ist. In diesem Fall wird der Eintrag in die Umwelt bei zu geringen Abbaumechanismen im Allgemeinen messend überwacht.

Die Motivation eines solchen Ansatzes ist von zweierlei Art. Zum einen verlieren die herkömmlichen Tracer zur Datierung von jungem Grundwasser aufgrund der Restriktionen betreffs ihrer Produktion mehr und mehr ihr Potential als Datierungstracer. So ist in der FCKW-Eintragsfunktion jetzt schon ein Abfall zu beobachten. Tritium verliert sein Potential als Datierungstracer, da der Wasserstoffbombenpeak immer mehr in die Vergangenheit rückt und durch radioaktive Zerfall verkleinert wird. Der einzige Datierungstracer, dessen Eintragsfunktion unvermindert ansteigt und für dessen Herstellung in nächster Zukunft keine Restriktion zu erwarten sind, ist  $^{85}\text{Kr}$ . Für diesen sind allerdings Probenahme und Messung auch am aufwendigsten und die Messfehler am größten. Aus diesem Grund muss nach Alternativen gesucht werden, wenn die Hydrologie nicht dieses mächtigen Werkzeugs entbehren soll. Zum anderen erhöhen sich die Vorteile der Multitracermethode mit der Anzahl der verwendeten Tracer.

- Ergänzend dazu sollte das Konzept der reaktiven Tracer weiter verfolgt werden, wie es in dieser Arbeit für F-113 gezeigt wurde. Durch Vergleich von reaktiven und nicht-reaktiven Tracern können Informationen über die effektiven Reaktionsmechanismen im Aquifer erhalten werden. Diese Arbeiten sind wichtig, um von den Tracermessungen auf den Transport von Stoffen mit vergleichbaren Transporteigenschaften direkt schließen zu können.
- Mit die größte Ungenauigkeit bei der Datierung von Grundwasser mit Hilfe der FCKW und  $\text{SF}_6$  ist die regionale Überhöhung dieser Tracer. Die regionale Überhöhung resultiert aus anthropogenen Emissionen in der

Nordhemisphäre. In der Südhemisphäre, speziell in ländlichen Gebieten, ist eine regionale Überhöhung nicht zu erwarten, da hier die Emissionen der anthropogen erzeugten Datierungstracer sehr viel geringer ist. Auf der anderen Seite ist Tritium und damit auch  $^3\text{He}$  auf der Südhalbkugel als Datierungstracer nur beschränkt einsetzbar, da der Wasserstoffbombenpeak dort nur in sehr viel geringerem Maße nachgewiesen werden konnte. In vielen Gebieten der Südhemisphäre besteht aufgrund von Wasserknappheit ein Bedarf an Grundwasserdatierungen um etwa Grundwasserneubildungen zu bestimmen. Grundwasserdatierungsstudien mit anthropogen erzeugten Spurenstoffen sollten daher verstärkt auf der Südhalbkugel durchgeführt werden.

- Die bei Mischproben notwendige Modellbildung zur Datierung von Grundwasser kann umgangen werden, wenn tiefenspezifische Proben genommen werden. Wenn die Möglichkeit zur tiefenspezifische Probenahme besteht, sollte sie daher grundsätzlich genutzt werden. Zur tiefenspezifischen Probenahme existieren eine Reihe von Methoden, von denen eine in Abschnitt 2 neu entwickelt und vorgestellt wurde.

## Danksagung

Folgenden Personen, ohne die die Arbeit in der vorliegenden Form nicht hätte entstehen können, bin ich zu Dank verpflichtet:

Prof. Wolfgang Kinzelbach (Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft der ETH Zürich) stellte den Arbeitsplatz zur Verfügung. Prof. Heinz Horner (Institut für Theoretische Physik, Universität Heidelberg) übernahm die Erstellung des Zweitgutachtens. Dr. Wolfgang Schäfer (Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg) übernahm die interne Betreuung, zeigte stets großes Interesse an der Arbeit und hat sie in vieler Form hilfreich unterstützt. Dr. Harald Oster (Spurenstofflabor Oster, Wachenheim/Pfalz) und Dr. Manfred Maiss (MPI für Chemie, Mainz) führten mich in die FCKW- und SF<sub>6</sub>-Analyse ein und Prof. Christian Sonntag (Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg) unterstützte ebenfalls durch Rat und Tat.

Dr. Jochen Harnisch (MPI für Aeronomie, Katlenburg-Lindau) hat die SF<sub>6</sub>-Analysen mit dem GC/MS-System durchgeführt und auch sonst wesentlich dazu beigetragen das SF<sub>6</sub>-Problem im Grundwasser zu lösen. Klaus Hinsby, Troels Laier und Bertel Nilsson (Geological Survey of Denmark and Greenland) haben mir durch zahlreiche Diskussionen, gemeinsame Feldexkursionen und eine ungemein kollegiale Atmosphäre viel beigebracht. Mit Markus Hofer (EAWAG Zürich) konnte ich Details der FCKW-Analyse diskutieren. Dr. Simon (Geologisches Landesamt Baden-Württemberg) und vor allem Ernst Walter (Zweckverband Grünbachgruppe) halfen mit vielen Informationen und Hinweisen zum Gebiet Großrinderfeld. Dr. Wolfgang Ufrecht (Umweltamt Stuttgart) und Beate Wittkopp (Tiefbauamt Sindelfingen) halfen durch zahlreiche Informationen zum Gebiet Stuttgart-Sindelfingen.

Gerhard Bader übernahm die Analyse der Tritium-Proben. Dr. Hendrik Rohler von der Firma Terratec, Heitersheim führte die Flowmeter-Messungen in Sandhausen durch. Die Firma Jungbauer, Stuttgart und die Firma IBL, Heidelberg unterstützten durch Leihgabe von Probenahmegerät.

Schließlich möchte ich den ehemaligen Diplomanden und/oder Wissenschaftlichen Hilfskräften Sebastian Bauer, Jürgen Göltenboth, Hans Graf, Klaus Guetling, Jürgen Kovacs, Insa Neuweiler, Michael Rapp, Johannes Schiller, Rudolf Stark, Volker Waltz, Matthias Wodny und Kai Zoellmann meinen besonderen Dank aussprechen. Durch sie konnte ich viele Erkenntnisse gewinnen, da sie mich durch ungezählte Diskussionen und viele Fragen zwangen, das Gelernte immer wieder neu zu überdenken und zu formulieren.

Die Arbeit wurde unterstützt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

# Anhang A: Messdaten der Experimente zur Doppelpumpentechnik

Tabelle A.1: Doppelpumpenexperiment in Skrydstrup

Datum	Probenahme	Pumpe	Teufe [m]	Fluss		O <sub>2</sub> [mg/l]	T [°C]	TCA [µg/l]	TCE [µg/l]	Bemerkung
				TOP	BOT					
				[m³/h]	[m³/h]					
27.5.97	B9	MP1	23.25			0.39	11	66	12	
27.5.97	B6	N2	37.75			0.09	8.6	<0.03	<0.05	
27.5.97	B8	N2	19.25			3.08	8.6	20	3.6	
27.5.97	B2	N2	16.75			4.86	8.6	1.5	0.27	
28.5.97	PB13/SPT	MP1	19.6	1.4	6.5	6.15	13	12	1.7	
28.5.97	PB13/DPT, TOP	SP5	19.6	1.4	6.5	7.53	9.2	4.4	0.59	
28.5.97	PB13/DPT, BOT	SP5	19.6	1.4	6.5	0.5	8.8	8.2	1.2	Blasen
28.5.97	B5	MP1	32.75			0.17	12	<0.03	0.1	starke
									0.07	Entgasung
										starke
										Entgasung
28.5.97	B3	MP1	21.75			0.46		54	11	
28.5.97	PB13/SPT	MP1	17.11	0.8	6.9	9.19	11	1.1	0.16	
28.5.97	PB13/DPT, TOP	SP5	17.11	0.7	6.9	8.73	9.3	0.64	0.07	
28.5.97	PB13/DPT, BOT	SP5	17.11	0.7	6.9	1.06	8.7	8	1.2	
28.5.97	PB13/SPT	MP1	22.1	1.5	6.4	5.88	9.9	36	5.2	
28.5.97	PB13/DPT, TOP	SP5	22.1	1.5	6.4	7.78	9.1	6.4	0.89	
28.5.97	PB13/DPT, BOT	SP5	22.1	1.5	6.4	0.42	8.6	7.8	1.1	
29.5.97	PB13/SPT	MP1	23.6	2	5.9	1.52	9.9	58	9.1	
29.5.97	PB13/DPT, TOP	SP5	23.6	2	5.9	6.95	8.9	15	2.2	
29.5.97	PB13/DPT, BOT	SP5	23.6	2	5.9	0.42	8.6	5.9	0.78	
29.5.97	PB13/SPT	MP1	27.1	2.3	5.6	0.3	9.9	48	7.1	
29.5.97	PB13/DPT, TOP	SP5	27.1	2.3	5.6	6.09	8.9	19	3	
29.5.97	PB13/DPT, BOT	SP5	27.1	2.3	5.6	0.21	8.6	3.2	0.42	
29.5.97	PB13/SPT	MP1	33.1	3.7	4.2	0.09	9.4	0.19	0.1	Blasen
29.5.97	PB13/DPT, TOP	SP5	33.1	3.7	4.2	4.15	8.7	15	2.1	
29.5.97	PB13/DPT, BOT	SP5	33.1	3.7	4.2	0.18	8.7	0.66	0.17	
29.5.97	B2	N2	16.75					1.5	0.29	
29.5.97	B6	N2	37.75					<0.03	<0.05	
29.5.97	B8	N2	19.25					20	3	
29.5.97	B9	MP1	23.25					68	13	
29.5.97	B3	MP1	21.75					55	11	
29.5.97	B5	MP1	32.75					0.11	0.16	
									0.12	

N2 = hydraulische Pumpe; MP1 = Tauchpumpe Grundfos MP1; SP5 = Tauchpumpe Grundfos SP5; DPT = Doppelpumpentechnik, TOP = obere Pumpe; BOT = untere Pumpe, SPT = separation pumping technique.

Die Messwerte von TCA und TCE sind jeweils Mittelwerte über zwei Messwerte



## Anhang B: Messwerte der Fallstudie Gambach

Tabelle B.1: Tritium-Messwerte [TU] im Gebiet Gambach

Datum	TB 1	TB 2	GWM AB	GWM II	GWM III	GWM IV
20.3.91	24.2	25.5				
19.11.91	34.3	24.2				
28.4.92	24.7	26.0				
16.3.93	24.5	24.8	29.1	18.8	6.5	33.9
30.3.93	23.7	23.3		17.7	4.5	46.6
14.4.93	21.7	21.6		15.7	5.5	43.6
28.4.93	22.8	21.0	27.2	17.7	7.2	46.4
11.5.93	23.5	24.9	30.0	19.9	4.8	49.7
23.6.93	27.7	24.7	29.2	17.5	5.6	59.2
13.12.93						48.0
19.1.94	23.7				7.6	
20.1.94				18.9		
24.4.94						50.3
27.4.94			22.8	17.6	10.8	54.2
5.11.94	22.9	20.9	25.6			48.2
24.5.95	20.9	19.9	21.5			32.6
29.8.95			22.6	19.3		
25.9.95					8.8	
4.12.95	20.4	20.9	23.2			41.0

Tabelle B.2: F-113-, SF<sub>6</sub>- und <sup>20</sup>Ne-Messwerte in Gambach mit Luftüberschusskorrektur

Lokation	Datum	F-113 [fmol/l]	SF <sub>6</sub> [fmol/l]	T [°C]	<sup>20</sup> Ne [Nml/gH <sub>2</sub> O]	Δ [Nml/k gH <sub>2</sub> O]	F-113- korr [fmol/l]	SF <sub>6</sub> - korr [fmol/l]
GWM AB	29.4.93		1.73					1.53
GWM AB	7.7.94	520.3	1.62	11.3			514.9	1.40
GWM AB	7.7.94		1.65					1.43
GWM AB	18.11.94	414.7	1.68	10.8	2.096E-07	1.92	408.3	1.42
GWM AB	28.5.95	457.0	1.61	11.6	2.016E-07	1.49	451.9	1.39
GWM AB	30.8.95	494.7	1.69	11.7	2.019E-07	1.50	489.6	1.47
GWM AB	30.8.95	455.4					449.9	
GWM AB	7.12.95	538.3	1.78	11.0			532.7	1.54
GWM IV	30.4.93		1.73					1.33
GWM IV	7.7.94	443.4	6.25	11.7			432.0	5.80
GWM IV	7.7.94	437.4	5.40				426.0	4.95
GWM IV	18.11.94	481.7	3.20	11.2	2.326E-07	3.30	470.5	2.76
GWM IV	28.5.95	454.5	1.98	11.5	2.341E-07	3.41	442.4	1.48
GWM IV	7.12.95	489.5	2.90	11.3	2.336E-07	3.36	447.7	2.40
GWM III	27.4.94			10.9	2.242E-07	2.78		
GWM III	7.7.94	318.4	1.14	10.9			312.1	0.89
GWM III	7.7.94	368.3	1.14				362.0	0.89
GWM III	28.9.95	318.6	1.20	10.8	2.336E-07	3.29	311.3	0.91
TB 1	14.7.92		1.30					1.22
TB 1	5.8.92		1.40					1.32
TB 1	30.4.93		1.93					1.84
TB 1	18.11.94	376.1	2.31	10.6	1.951E-07	0.95	373.5	2.21
TB 1	18.11.94	340.3	2.28		1.930E-07	0.84	337.9	2.18
TB 1	28.5.95	475.9	2.22	10.9	1.961E-07	1.07	472.8	2.10
TB 1	28.5.95	383.2	2.16				380.1	2.03
TB 1	7.12.95	484.0	1.89	10.5			481.3	1.78
TB 2	14.7.92		1.40					1.30
TB 2	5.8.92		1.50					1.40
TB 2	30.4.93		1.08					0.97
TB 2	18.11.94	399.0	2.25	10.7	1.952E-07	0.97	396.1	2.14
TB 2	18.11.94				1.983E-07	1.16		2.13
TB 2	28.5.95	408.8	2.38	10.9	1.987E-07	1.21	405.3	2.24
TB 2	7.12.95	524.6	2.16	10.5	2.002E-07	1.32	520.8	2.01
GWM II	27.4.94			10.7	2.422E-07	3.75		
GWM II	30.8.95	399.1	1.66	10.5	2.390E-07	3.66	387.8	1.19

Tabelle B.3:  $^{85}\text{Kr}$ -Messwerte in Gambach

Lokation	Probenahmedatum	$^{85}\text{Kr}$ dpm/ml	Fehler dpm/ml
TB 1	14.12.93	51	5
GWM II	20.1.94	33	4
GWM III	19.1.94	24.5	6
GWM IV	13.12.93	42	7

## Anhang C: Messwerte der Fallstudie Großrinderfeld

Tabelle C.1: Tritium-Konzentrationen [TU] der Zeitreihe im Gebiet Großrinderfeld

Datum	ZIM	GFH	ILM	GRF
5.25.1994	25.6	27.6	31.6	32.3
07.06.94	24.6	28.7	27.8	
21.6.94	25.9	24	26.3	30.8
5.7.194	24.5	28.3	26.8	28.6
19.7.94	24.9	28.3	31.8	30.3
2.8.94		27.7	28.7	33.5
16.8.94	26.7		31.57	
30.8.94			27.8	32
13.9.94	25.39	26.27	29.05	30.25
27.9.94	24.7	24.9	28.1	30.7
11.10.94	25.5	27.2	29.4	30.2
25.10.94		25.06	28.82	28.96
8.11.94	24.48	27.97	27.63	31.01
22.11.94	26.44	27.4	27.82	32.47
20.12.94	26.91	28.09	29.21	33.37
17.1.95	21	23.8	28.4	31.7
14.2.95	26.1	23.4	28.4	30.8
14.3.95	22.8	23.9	31.4	26.4
11.4.95	21.8	24.7	25.8	28.6
10.5.95	20.9	24.6	30.2	28.1
7.6.95	22.9	25.2	30.6	29.7
17.8.95	21.6	25.1		30.3
13.9.95	20.5	21.8	24.6	28.9
10.10.95		22.3	26.9	34.2
7.11.95		25.4	22.5	28.3
8.11.95	23.1			

Tabelle C.2: F-12-Konzentrationen [fmol/l] der Zeitreihe im Gebiet Großrinderfeld

Datum	ZIM	GFH	ILM	GRF
6.5.94		3690	2162	2580
25.5.94	2286	6384	2210	2536
25.5.94	2333	6640	1959	2548
7.6.94	2310	7377	2091	
7.6.94	2225	7246	2122	
21.6.94	2238	6823	2285	2481
21.6.94	2177	6648	2198	2548
5.7.94	2260	4273	2122	2391
5.7.94	2378		2238	2384
19.7.94	2927	4595	2188	2660
19.7.94	3042	4759	2348	
2.8.94		4851	1982	2287
2.8.94			2037	2156
16.8.94			2199	2405
16.8.94			2179	2436
30.8.94	2494	3652	2277	2346
30.8.94	2569	3604	2386	2320
13.9.94	1838	2928	1989	2150
13.9.94	1830	3025	1943	2189
13.9.94	1898		1993	
27.9.94	928	2731	1656	1833
11.10.94	1890	3171	2037	2230
11.10.94	1335	2703	2017	2204
25.10.94		2618	1949	2111
25.10.94			2088	2170
8.11.94	608	1592	1403	1466
8.11.94		1937		1529
22.11.94	631	1224	947	1112
22.11.94	650	1234	1022	1085
20.12.94	888	1682	1377	1486
20.12.94	929	2025		1719
17.1.95	670	1401	1195	1529
14.2.95	872	1910	1253	1670
14.2.95	792			1772
14.3.95	2376	3298	2235	2608
11.4.95	2443	2335	1741	2045
11.4.95	2538			
11.4.95	1819			
11.4.95	1810			
10.5.95		3573	2380	2906
7.6.95	1638	3079	1739	2116
27.6.95		2853		
27.6.95		3892		
4.7.95	1591	3973	2559	2730
17.8.95	2967	3595		3031
13.9.95	2141	3234	2195	2449
13.9.95	2147			

Tabelle C.3: F-11-Konzentrationen [fmol/l] der Zeitreihe im Gebiet Großrinderfeld

Datum	ZIM	GFH	ILM	GRF
6.5.94		3647	3087	3349
25.5.94	3607	4545	3298	3499
25.5.94	3660	4616	3251	3451
7.6.94	3595	4776	3239	
7.6.94	3563	4734	3289	
21.6.94	3607	4649	4080	3533
21.6.94	3573	4706		3648
5.7.94	3762	4943	4876	3664
5.7.94	3740			3640
19.7.94	3576	4243	3086	3677
19.7.94	3683	4317	3181	
2.8.94		3940	2827	3046
2.8.94		3473	2840	2963
30.8.94	3474	3561	3364	3592
30.8.94	3440	3563	3266	3577
13.9.94	3458	4015	3289	3404
13.9.94	3464	4096	3229	3381
13.9.94	3473		3118	
27.9.94	3335	3942	3150	3476
11.10.94	3459	3895	3129	3453
11.10.94	3370	3839	3052	3396
25.10.94		3913	3079	3400
25.10.94			3078	3459
8.11.94	2904	3356	2847	3052
8.11.94		3517		3104
22.11.94	2870	3189	2576	2789
22.11.94	2866	3175	2617	2761
20.12.94	3225	3516	2914	3259
20.12.94		3764		3591
17.1.95	2840	3234	2659	3192
14.2.95	2990	3330	2652	3272
14.2.95	2968			3371
14.3.95	3432	3814	3230	3539
11.4.95	2609	2858	2427	2459
11.4.95	2520			
10.5.95		4058	3316	3426
7.6.95	3704	4130	3314	3470
27.6.95		4129		
27.6.95		4180		
4.7.95	3461	4244	3366	3490
17.8.95	3656	4326		3461
13.9.95	3553	4352	3147	3460
13.9.95	3531			

Tabelle C.4: F-113-Konzentrationen [fmol/l] der Zeitreihe im Gebiet Großrinderfeld

Datum	GRF	GFH	ILM	ZIM
10.5.94	201.7	584.8	177.5	
25.5.94	157.4			
28.5.94	151.0	423.6	175.9	117.6
28.5.94		413.9	161.9	95.7
10.6.94		507.1	177.2	116.2
10.6.94		501.1	177.4	119.4
24.6.94	239.2	526.6	194.8	77.5
24.6.94	200.1		206.1	58.3
8.7.94	211.2	605.1	202.8	136.2
8.7.94	209.9	577.1	203.1	135.1
22.7.94	261.9	589.1	208.5	142.1
22.7.94	247.1	608.4	167.6	150.9
4.8.94	163.5	427.8	224.9	
4.8.94	161.7	420.0	152.8	
31.8.94		639.7	217.6	
31.8.94			191.8	
5.9.94	170.6	537.1		118.9
5.9.94	181.7			129.7
15.9.94	191.4	500.8	175.1	117.0
15.9.94	173.0		162.5	
15.9.94			170.4	
20.9.94		509.0		127.6
20.9.94				121.3
28.9.94	196.8	495.6	206.6	189.6
13.10.94	218.2	463.7	191.0	224.2
13.10.94	209.7	466.7	193.2	158.2
26.10.94	219.3	576.0	161.9	
26.10.94	221.6	622.6	261.5	
9.11.94	242.3	413.7	122.3	116.6
9.11.94	164.4	400.1	132.4	98.8
9.11.94				96.8
23.11.94	149.9	410.0		149.9
23.11.94	155.1	483.6		101.6
21.12.94	231.1	434.1	184.2	158.5
21.12.94	221.6		162.4	156.6
18.1.95	293.9		183.6	
15.2.95	259.5	517.5	141.7	104.2
15.2.95	251.6			114.9
15.3.95	284.9	560.5	204.4	
15.3.95	268.6			
12.4.95	200.2	419.3	153.4	97.5
7.6.95		525.5		
9.6.95	188.7			56.6
7.7.95	211.4	510.1		190.3
18.8.95	212.0	376.6		102.2
14.9.95	207.2	572.0	214.1	138.3
14.9.95				120.8
12.10.95	206.5		191.6	
13.10.95		543.6		
9.11.95	255.6	679.6	237.8	173.2
7.12.95	223.0	592.9	194.2	145.6

Tabelle C.5:  $^{22}\text{Ne}$ -Konzentrationen [Nml/g] der Zeitreihe im Gebiet Großrinderfeld

Datum	ZIM	GFH	ILM	GRF
25.5.94	2.35E-08	2.51E-08	2.99E-08	2.71E-08
25.5.94	2.37E-08	2.50E-08	2.98E-08	
7.6.94	2.35E-08	2.53E-08		
7.6.94	2.34E-08	2.81E-08		
21.6.94	2.34E-08	2.56E-08	2.95E-08	2.73E-08
5.7.94	2.37E-08	2.43E-08	2.93E-08	2.72E-08
19.7.94	2.37E-08	2.48E-08	2.90E-08	2.72E-08
2.8.94		2.60E-08	2.82E-08	2.58E-08
16.8.94			2.84E-08	2.57E-08
30.8.94	2.37E-08	2.54E-08	2.85E-08	2.56E-08
13.9.94	2.38E-08	2.53E-08	2.83E-08	2.51E-08
27.9.94	2.39E-08	2.75E-08	2.82E-08	2.51E-08
11.10.94	2.38E-08	2.74E-08		2.44E-08
25.10.94		2.53E-08	2.77E-08	2.38E-08
8.11.94	2.32E-08	2.78E-08		2.46E-08
22.11.94	2.55E-08	2.63E-08	2.97E-08	
20.12.94	2.37E-08	2.75E-08	2.84E-08	2.23E-08
17.1.95	2.35E-08	2.79E-08	2.77E-08	
14.2.95	2.44E-08	2.80E-08	2.81E-08	2.29E-08
14.3.95		2.78E-08	3.00E-08	2.43E-08
11.4.95	2.45E-08	2.57E-08	3.19E-08	2.63E-08
10.5.95	2.49E-08		3.34E-08	
7.6.95		1.36E-06		2.76E-08



## Stichwortverzeichnis

1,1,1-Trichlorethan	53
<sup>20</sup> Ne	9, 24, 79, 92
<sup>22</sup> Ne	9, 24, 79, 92
<sup>3</sup> H	6, 22, 52, 78, 89
<sup>85</sup> Kr	8, 74, 79
Abbau der FCKW	10, 64
Abstandsgeschwindigkeit	4
Anschluss, hydraulischer	23
Aquifer	3
Aquifersohle	3
baffle	33
Basalt	76
Bodenzone, ungesättigte	22, 80, 95
Boxmodell	27, 70
Brunnen-Kriterium	27, 96
C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	9
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	9
CCl <sub>3</sub> F	9
Chlorierte Kohlenwasserstoffe	43, 64
cis-1,2-Dichlorethan	44
CKW-Profil	51
Courant-Kriterium	27
Darcy-Gesetz	4
Diffusion durch die ungesättigte Bodenzone	23
Diffusionskoeffizient, effektiver	23, 97
Dispersionsmodell	28
Dispersionstensor	5
DMLS sampler	34
Doppelpumpentechnik	33
dpm/Nml	8
DPT	34
Drill Stem Test	42
Durchlässigkeitsbeiwert	4
effektiver Diffusionskoeffizient	23, 97
Eintragsfunktion	
<sup>20</sup> Ne, <sup>22</sup> Ne	9
<sup>3</sup> H	6
<sup>85</sup> Kr	8
FCKW	11
SF <sub>6</sub>	14
elektromagnetisches Flowmeter	42
Elektroneneinfangdetektor	12, 18
Exponentialmodell	28, 80
F-11	9, 64, 77, 89
F-113	9, 64, 79
F-12	9, 64, 77, 89

FCKW .....	9, 64
Filtergeschwindigkeit .....	4
Flow Logs, gekreuzte .....	42
Flowmeter, elektromagnetisches .....	42
Fluorchlorkohlenwasserstoffe .....	9, 64
fmol .....	12
Gambach .....	76
Gaschromatographie .....	8, 18
geklüfteter Grundwasserleiter .....	3
gekreuzte Flow Logs .....	42
Gesetz von Darcy .....	4
gespanntes Grundwasser .....	3
Großrinderfeld .....	85
Grundwasser	
gespannt .....	3
ungespannt .....	3
Grundwasserleiter .....	3
geklüftet .....	3
porös .....	3
Heat Pulse Flowmeter .....	41
hydraulische Pumpe .....	20, 55
hydraulischer Anschluss .....	23
IAEA .....	7
Impeller Flowmeter .....	42
Interferenz im Chromatogramm .....	11, 19
Internationale Atomenergiebehörde .....	7
Kd .....	9
kF .....	4
Koc .....	10
Kohlenwasserstoffe, chlorierte .....	43, 64
Kontinentaleffekt .....	21
Konzentrationsverteilung, vertikale .....	36, 51, 59
Korrektur auf Luftüberschuss .....	24, 79, 92
Krypton .....	8, 74, 79
Löslichkeit	
20Ne, 22Ne .....	9
85Kr .....	8
FCKW .....	11
SF6 .....	15
Luftüberschuss .....	24
Luftüberschusskorrektur .....	24, 79, 92
Messverfahren	
20Ne, 22Ne .....	9
3H .....	7
85Kr .....	8
FCKW .....	12
SF6 .....	18
Mineralquellen Stuttgart .....	63

Minimale mittlere Verweilzeit	30, 74
Modell, numerisches	26, 52, 80, 93
multi-port sock sampler	34
Multilevelbrunnen	33, 45, 55
Muschelkalk	65, 85
Nachweisgrenze	
20Ne, 22Ne	9
3H	8
85Kr	8
FCKW	12
SF6	18
National Oceanic and Atmospheric Administration	12
ne	4
Nebenbedingung der Doppelpumpentechnik	39, 60
Neon	9, 24, 79, 92
Neumann-Kriterium	27
Nitrat	76, 85
NO3	76, 85
NOAA	12
Numerisches Modell	26, 52, 80, 93
Numerisches Stabilitätskriterium	27, 96
Packer	33
Packerflowmeter	42
Packersystem	33
Packertest	42
Piezometerhöhe	4
Piston-Flow-Modell	28, 70
pmol	10
poröser Grundwasserleiter	3
Porosität, effektive	4, 82, 96
Porosität, totale	6
Position der Wasserscheide	41, 46, 55
pptv	10
Proportionalitätszählrohr	8
Pulse Test	42
Pumpe, hydraulische	20, 55
Pumpratenverhältnis	35
Quadrupolmassenspektrometer	9
Radioactive tracer ejector tool	41
Randbedingung	4, 80, 93
1. Art	4
2. Art	4
3. Art	4
regionale Überhöhung	21, 70, 83, 97
Reproduzierbarkeit	
20Ne, 22Ne	9
3H	8
FCKW	13

SF6	19
Retardierung	5, 83
Retardierungskoeffizient	5, 83
Richards-Gleichung	23
Sandhausen	43
Sauerstoff-Profil	62
scavenge pumping technique	34
Schadstofffahne	43, 53
Schöpfsystem	33
Schwefelhexafluorid	13, 70, 79
separation pumping technique	34
SF6	13, 70, 79
Sickerwassergeschwindigkeit	22
Siebanalyse	42
Skrydstrup	52
Slug Test	42
Sohle	3
Sorption der FCKW	9
Speicherkoefizient	4
Stabilitätskriterium, numerisches	27, 96
Strömungsgleichung	4
Strömungsmodell	26, 52, 80, 93
Stuttgart	63
TCA	53
TCE	53
Tetrachlorethen	44
Theorie der Doppelpumpentechnik	35
Transferfunktion	27
Transportgleichung	5
Transportmodell	26, 82, 96
Trichlorethen	44, 53
Tritium	6, 22, 52, 78, 89
Überhöhung, regionale	21, 70, 83, 97
ungesättigte Bodenzone	22, 80, 95
ungespanntes Grundwasser	3
Verteilungskoeffizient	9
Vertikale Konzentrationsverteilung	36, 51, 59
Vojens	53
Vorflut	3
Wahrscheinlichste mittlere Verweilzeit	31
Wasserscheidenposition	41, 46, 55

## Literaturverzeichnis

- AFEAS, 1996. Production, Sales and Atmospheric Release of Fluorocarbons through 1994, Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study, Washington, USA.
- Albert, K., 1993. Erläuterungen zur Geologischen Karte 1:25000 von Baden-Württemberg Blatt 6324 Tauber-Bischofsheim-Ost unter besonderer Berücksichtigung der Hydrogeologie der Einzugsgebiete des Grünbaches, Gerchsheimer Grabens und Rödersteingrabens. Dissertation, Universität Würzburg, Würzburg, 278 Seiten.
- Albritton, D.L., Derwent, R.G., Isaken, I.S.A., Lal, M. and Wuebbles, D.J., 1995. Trace gas radiative forcing indices. In: J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, J. Bruce, H. Lee, B.A. Callandar, E. Haites, N. Harris and K. Maskell (Editors), Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios. University Press, Cambridge: 204 - 231.
- Amin, I.A. and Campana, M.E., 1996. A general lumped parameter model for the interpretation of tracer data and transit time calculation in hydrologic systems. Journal of Hydrology, 179: 1 - 21.
- Andersen, L.J., 1982. Techniques for groundwater sampling, Impact of Agricultural Activities on Groundwater. Memoirs 17th Congress. International Association of Hydrogeologists, Prague, 115 - 124.
- Andersen, L.J., 1979. A semi-automatic level-accurate groundwater sampler. In: Yearbook 1978. Geological Survey of Denmark, Copenhagen: 165 - 170.
- Andersen, L.J., 1990. BOTESAM, separation pumping and capillary barrier: a remedial-action concept applicable to point pollution, Proc. First USA - USSR Joint Conference on Environmental Hydrology and Hydrogeology. American Institute for Hydrology, Leningrad.
- Andrews, J.N., Hussain, N. and Youngman, M.J., 1988. Atmospheric and radiogenic gases in groundwaters from the Stripa granite. Geochimica and Cosmochimica Acta, 53: 1831 - 1841.
- Ashton, J.T., Dawe, R.A., Miller, K.W., Smith, E.B. and Stickings, B.J., 1968. The Solubility of Certain Gaseous Fluorine Compounds in Water. Journal of the Chemical Society, A: 1793 - 1796.
- Babushkin, V.D., Glazunov, Y.S. and Shevchenko, N.G., 1960. Water withdrawal from underground lenses of fresh waters by paired boreholes. In: Reports of the meeting of the international association of hydrogeologists. Problems of hydrogeology. (in russian). National committee of geologists of the USSR, hydrogeological section, Moscow.
- Barvenik, M.J. and Cadwgan, R.M., 1983. Multilevel gas-drive sampling of deep fractured rock aquifers in Virginia. Ground Water Monitoring Review, 3(4): 34 - 40.
- Bauer, S., 1997. F113 als Tracer für den Stofftransport im Grundwasser. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 100 Seiten.
- Bear, J., 1972. Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier, New York, London, Amsterdam, 764 pages.
- Bear, J. and Verruijt, A., 1987. Modeling Groundwater Flow and Pollution. Theory and Applications of Transport in Porous Media. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht Boston Lancaster Tokyo, 414.

- Blume, H.P., Münnich, Karl Otto, Zimmermann, U., 1968. Untersuchungen der lateralen Wasserbewegung in ungesättigten Böden. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 121(3): 231 - 245.
- Brown, J.D., 1980. Evaluation of fluorocarbon compounds as ground water tracers: soil column studies. M. Sc. Thesis, University of Arizona, Tucson.
- Brown, R.H., Donoplyantsev, A.A., Ineson, J. and Kovalevsky, V.S., 1975. Ground-water studies. Studies a. Reports in hydrology, 7.
- Bu, X. and Warner, M.J., 1995. Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. Deep Sea Research, 42(7): 1151 - 1161.
- Bullister, J.L. and Weiss, R.F., 1988. Determination of  $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  in seawater and air. Deep-Sea Research, 35(5): 839 - 853.
- Busenberg, E. and Plummer, L.N., 1992. Use of Chlorofluorocarbons ( $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) as Hydrologic Tracers and Age Dating Tools: The Alluvium and Terrace System of Central Oklahoma. Water Resources Research, 28(9): 2257 - 2283.
- Carlé, W., 1982. Geologie und Hydrogeologie der Mineral- und Thermalwässer von Bad Überkingen, Landkreis Göppingen, Baden-Württemberg (II). Geologisches Jahrbuch, C31: 3 - 27.
- Ciccioli, P., Cooper, W.T., Hammer, P.M. and Hayes, J.M., 1980. Organic solute-mineral surface interactions: a new method for the determination of groundwater velocities. Water Resources Research, 16: 217 - 223.
- Clark, J.F., Simpson, H.J., Bopp, R.F., 1995. Dissolved Oxygen in Lower Hudson Estuary: 1978-93. Journal of Environmental Engineering, October 1995: 760 - 763.
- Cook, P.G., Solomon, D.K., Plummer, L.N., Busenberg, E. and Schiff, S.L., 1995. Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow silty sand aquifer. Water Resources Research, 31(3): 425 - 434.
- Cook, P.G. and Solomon, D.K., 1997. Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons,  $^3\text{H}/^3\text{He}$  and  $^{85}\text{Kr}$ . Journal of Hydrology, 191: 245 - 265.
- Cook, P.G. and Solomon, D.K., 1995. Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and krypton 85. Water Resources Research, 31(2): 263 - 270.
- Craig, H. and Lal, D., 1961. The production rate of natural tritium. Tellus, 13: 85 - 105.
- Cunnold, D.M., Prinn, R.G., Rasmussen, R.A., Simmonds, P.G., Alyea, F.N., Cardelino, C.A., Crawford, A.J., 1983b. The Atmospheric Lifetime Experiment: 4. Results for  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  Based on Three Years Data. Journal of Geophysical Research, 88(C13): 8401 - 8414.
- Cunnold, D.M., Fraser, P.J., Weiss, R.F., Pringg, R.G., Simmonds, P.G., Miller, B.R., Alyea, F.N. and Crawford, A.J., 1994. Global trends and annual releases of  $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  estimated from ALE/GAGE and other measurements from July 1978 to June 1991. Journal of Geophysical Research, 99: 1107 - 1126.
- Cunnold, D.M., Prinn, R.G., Rasmussen, R.A., Simmonds, P.G., Alyea, F.N., Cardelino, C.A., Crawford, A.J., Fraser, P.J., Rosen, R.D., 1983a. The Atmospheric Lifetime Experiment: 3. Lifetime Methodology and Application to Three Years of  $\text{CFCl}_3$  Data. Journal of Geophysical Research, 88(C13): 8379 - 8400.
- Dagan, G., 1989. Flow and Transport in Porous Formations. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 465.
- Dalmolin, J., 1993. Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) als Tracer für den Stofftransport im Grundwasser. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 65 Seiten.

- Darcy, H., 1856. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon. Dalmont, Paris.
- Delbrück, M., 1997. Großflächiges Bromid-Tracerexperiment zur räumlichen und zeitlichen Variabilität des Wassertransports an einem Lösshang. Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 195 Seiten.
- Dickinson, R. and Cicerone, R., 1986. Future global warming from atmospheric trace gases. *Nature*, 319: 109 - 115.
- Dreissigacker, E. and Roether, W., 1978. Tritium and  $^{90}\text{Sr}$  in North Atlantic surface water. *Earth and Planetary Science Letters*, 38: 301 - 312.
- Dunkle, S.A., Plummer, L.N., Busenberg, E., Phillips, P.J., Denver, J.M., Hamilton, P.A., Michel, R.L. and Coplen, T.P., 1993. Chlorfluorocarbons ( $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) as Dating Tools and Hydrological Tracers in Shallow Groundwater of the Delmarva Peninsula Atlantic Coastal Plain, United States. *Water Resources Research*, 29(12): 3837 - 3860.
- DVWK, 1995. Speicher-Durchfluss-Modelle zur Bewertung des Stoffein- und Stoffaustrags in unterschiedlichen Grundwasserzirkulationssystemen. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., 109. Kommissionsvertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 95 Seiten.
- Ebhardt, G. and Rajab, R., 1978. 2.4.2 Muschelkalkeinzugsgebiete der unteren Tauber. In: G. Andres and N. Georgotas (Editors), Das Mainprojekt. Hydrogeologische Studien zum Grundwasserhaushalt und zur Stoffbilanz im Maininzugsgebiet. Schriftenreihe des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft, München: 101 - 107.
- Ekwurzel, B., Schlosser, P., Smethie, W.M.J., Plummer, L.N., Busenberg, E., Michel, R.L., Weppernig, R. and Stute, M., 1994. Dating of shallow groundwater: comparison of the transient tracers  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , chlorfluorocarbons, and  $^{85}\text{Kr}$ . *Water Resources Research*, 30(6): 1693 - 1708.
- Elkins, J.W., Thompson, T.M., Swanson, T.H., Butler, J.H., Hall, B.D., Cummings, S.O., Fisher, D.A. and Raffenlo, A.G., 1993. Decrease in the growth rates of atmospheric chlorfluorocarbons 11 and 12. *Nature*, 364: 780 - 783.
- Eriksson, E., 1963. Atmospheric tritium as a tool for the study of certain hydrologic aspects of river basins. *Tellus*, XV(3).
- Eriksson, E., 1965. An account of the major pulses of tritium and their effects in the atmosphere. *Tellus*, 17(1): 118 - 130.
- Etzweiler, A., 1980.  $\text{Kr-85}$  als radioaktiver Tracer in der Hydrosphäre, Universität, Bern.
- Fisher, D.A., Hales, C.H., Wang, W.-C., Ko, M.K.W. and Sze, N.D., 1990. Model calculations of the relative effects of CFCs and their replacements on global warming. *Nature*, 344: 513 - 516.
- Fraser, P., Cunnold, D., Alyea, F., Weiss, R., Prinn, R., Simmonds, P., Miller, B. and Langenfeld, R., 1996. Lifetime and emission estimates of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (CFC-113) from daily global background observations June 1982 - June 1994. *Journal of Geophysical Research*, 101(D7): 12585 - 12599.
- Friedman, H.L., 1954. The Solubilities of Sulfur Hexafluoride in Water and of the Rare Gases, Sulfur Hexafluoride and Osmium Tetroxide in Nitromethane. *The Journal of the American Chemical Society*, 26: 3294-3297.
- Fritz, 1978a. Hydrogeologisches Gutachten (4. Teil) zur Erschließung von Grundwasser für die Wasserversorgung Grünbachgruppe in Grünsfeld-Hausen, Main-Tauber-

- Kreis (TK 25, Bl. 6324 Grünsfeld), II/6-608/76, Geologisches Landesamt, Freiburg.
- Fritz, 1978b. Hydrogeologisches Gutachten zur Wassererschließung in Großrinderfeld-Illmspan, Main-Tauber-Kreis (TK 25, Bl. 6324 Tauberbischofsheim-Ost, II/6 - 999/77, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg.
- Fritz, 1977. Hydrogeologisches Gutachten (2. Zwischenbericht) zur Erschließung von Grundwasser für die Wasserversorgung Grünbachgruppe in Grünsfeld-Hausen, Main-Tauber-Kreis (TK 25, Bl. 6324, Grünsfeld), II.6-608/76, Geologisches Landesamt, Freiburg.
- Fritz, 1975. Gutachten zur Erweiterung der Wasserversorgung Grünbachgruppe in Grünsfeld-Hausen, Main-Tauber-Kreis (Top. Karte 1:25000, 6324 Grünsfeld), II.6-1352/74, Geologisches Landesamt, Freiburg.
- Fulda, C. and Kinzelbach, W., 1998. Datierungen junger Grundwässer im Gebiet Sindelfingen - Stuttgart mit Hilfe eines neuen Tracers - Schwefelhexafluorid. In: W. Ufrecht and E. Gerhard (Editors), Die Stuttgarter Mineralwasser - Herkunft und Genese, Stuttgart, 139 - 160.
- Fulda, C., 1996a. EVALAP - A QBasic - program for evaluating peak areas and concentrations from chromatograms for CFC-measurements in environmental air and water, Heidelberg.
- Fulda, C., 1996b. Testreport about the gaschromatograph for measurements of CFC in water and air, built up from Spurenstofflabor Dr. Oster, Wachenheim/Pfalz, Germany for IAEA, Wien, Austria, Institute of Environmental Physics, University of Heidelberg, Heidelberg.
- Fulda, C., 1996c. Untersuchungen von Kluftgrundwasserleitern mit Hilfe anthropogener Spurenstoffe. Arbeitsbericht zum DFG-Projekt, Aktenzeichen Ki 278/6-1, Institut für Umweltphysik, Heidelberg.
- Geffert, P., 1989. Integration eines Restgasanalysatorsystems in eine Vakuum-Extraktionsapparatur zur Entgasung von Grundwasser - Stickstoffmessungen an jungem flachen und altem tiefen Grundwasser. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Gelhar, L.W., 1993. Stochastic Subsurface Hydrology. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Geller, L.S., Elkins, J.W., Lobert, J.M., Clarke, A.D., Hurst, D.F., Butler, J.H. and Myers, R.C., 1997. Tropospheric SF<sub>6</sub>: Observed latitudinal distribution and trends, derived emissions and interhemispheric exchange time. Geophysical Research Letters, 24(6): 675 - 678.
- Gerrard, W., 1980. Gas solubilities: widespread applications. Pergamon Press, New York.
- Gmelin, 1963. S Schwefel Ergänzungsband 2 Schwefelhalogenide. Handbuch der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Weinheim/Bergstraße.
- Göltenboth, J., 1997. Bestimmung von Bodenparametern in der ungesättigten Bodenzone geklüfteter Medien mit Hilfe anthropogen erzeugter Spurenstoffe. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 86 Seiten.
- Göppel, M., 1994. Ergebnisse der isopenhydrologischen Untersuchungen (4. Stichtagsmessung, Sauerstoff-18-Zeitreihe), sowie der Stichtagsmessung der Grundwasserhöhen im Aquifer des Oberen Muschelkalkes im Bereich Böblingen/Sindelfingen, Firma Hydroisotop, Schweitenkirchen.
- Grabczak, J., Zuber, A., Maloszewski, P., Rozanski, K., Weiss, W. and Sliwka, I., 1982. New mathematical models for the interpretation of environmental tracers in



- groundwaters and the combined use of tritium, C-14, Kr-85, He-3, and freon-11 for groundwater studies. *Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie*, 28(II): 395 - 406.
- Graf, W., Trimborn, P. and Ufrecht, W., 1994. Isotopengeochemische Charakterisierung des Karstgrundwassers und Mineralwasser im Oberen Muschelkalk im Großraum Stuttgart unter besonderer Berücksichtigung von Sauerstoff-18 und Schwefel-34. In: W. Ufrecht and G. Einsele (Editors), *Das Mineral- und Heilwasser von Stuttgart*. Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz, Stuttgart, 75 - 115.
- Graf, W., 1995. Abschlussbericht: Begleitendes fachtechnisch-wissenschaftliches Untersuchungsprogramm zum praktischen Vollzug der Verordnung nach §29 Abs. 4 bzw. §92 Abs. 5 HWG in Verbindung mit den Verwaltungsvorschriften für die Festsetzung von Wasserschutzgebieten, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Muenchen.
- Gröning, M., 1989. Entwicklung und Anwendung einer neuen Probennahmetechnik für Edelgasmessungen an Grundwasser und Untersuchungen zum Luftüberschuß im Grundwasser. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 56 Seiten.
- Gröning, M., 1994. Edelgase und Isotopentracer im Grundwasser: Paläo-Klimaänderungen und Dynamik regionaler Grundwasserfließsysteme. Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 136 Seiten.
- Grothe, J., 1992. Datenerfassung und Datenauswertung am Heidelberger Low-Level-Tritium-Meßsystem. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 73 Seiten.
- Gueting, K., 1999. Entwicklung einer Probenahmetechnik zur Bestimmung von vertikalen Konzentrationsprofilen in offenen Grundwassermeßstellen. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, In Vorbereitung.
- Haderlein, S.B. and Schwarzenbach, R.P., 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Tech.*, 27(2): 316 - 326.
- Hansen, J., Lacis, A., Prather, M., 1989. Greenhouse effect of chlorofluorocarbons and other trace gases. *Journal of Geophysical Research*, 94: 16417 - 16421.
- Harnisch, J., 1996. Die globalen atmosphärischen Haushalte der Spurengase Tetrafluormethan (CF<sub>4</sub>) und Hexafluorethan (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>). Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades, Georg-August-Universität, Göttingen, 103 Seiten.
- Harnisch, J. and Eisenhauer, A., 1998. Natural CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> on Earth. *Geophysical Research Letters*, 25: pp.2401.
- Hassett, J.J., Banwart, W.L. and Griffin, R.A., 1983. Correlation of compound properties with sorption characteristics of nonpolar compounds by soils and sediments: Concepts and limitations. In: C.W. Francis and S.I. Auerbach (Editors), *Environment and Solid Wastes: Characterization, Treatment and Disposal*, Butterworth, Stoneham: 161 - 178.
- Hatzsch, P., 1994. Bohrlochmessungen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 145.
- Haxel, O. and Schumann, G., 1962. Erzeugung radioaktiver Kernarten durch die kosmische Strahlung. *Nuclear Radiation in Geophysics*: 119 - 123.
- Heaton, T.H.E. and Vogel, J.C., 1981. Excess air in groundwater. *Journal of Hydrology*, 50: 201 - 216.
- Held, J., Schuhbeck, S. and Rauert, W., 1992. A simplified method of <sup>85</sup>Kr

- measurement for dating young groundwaters. *Appl. Radiat. Isot.*, 43(7): 939 - 942.
- Herzberg, O. and Mazor, E., 1979. Hydrological Applications of noble gases and temperature measurements in underground water systems: examples from Israel. *Journal of Hydrology*, 41: 217 - 231.
- Hess, A.E., 1986. Identifying hydraulically conductive fractures with a slow-velocity borehole flowmeter. *Can. Geotech. J.*, 23: 69 - 78.
- Hess, K.M., Wolf, S.H. and Celia, M.A., 1992. Large-scale natural gradient tracer test in sand and gravel, Cape Cod, Massachusetts, 3, hydraulic conductivity variability and calculated macrodispersivities. *Water Resources Research*, 28(8): 2011 - 2028.
- HMUG, 1996. Landwirtschaft in Wasserschutzgebieten, Abschlußbericht, Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit, Wiesbaden.
- Hufschmied, P., 1983. Die Ermittlung der Durchlässigkeiten von Lockergestein-Grundwasserleitern, eine vergleichende Untersuchung verschiedener Feldmethoden. PH thesis No. 37/97, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.
- Huggenberger, P., Siegentaler, C. and Stauffer, F., 1988. Grundwasserstroemung in Schottern: Einfluss von Ablagerungsformen auf die Verteilung der Grundwasserfliessgeschwindigkeit. *Wasserwirtschaft*, 78(5): 202 - 212.
- Hurler, R. and März, K., 1991. Hydrogeologisches Gutachten zu den Einzugsgebieten der Brunnen Großrinderfeld und Ilmspan der Gemeinde Großrinderfeld, 13091, Boden und Wasser, Büro für Hydrogeologie, angewandte Geologie und Wasserwirtschaft, Aichach.
- Hurst, D.F., Bakwin, P.S., Myers, R.C. and Elkins, J.W., 1997. Behaviour of trace gas mixing ratios on a very tall tower in North Carolina. *Journal of Geophysical Research*, 102(D7): 8825 - 8835.
- Hyson, P., Fraser, P.J. and Pearman, G.I., 1980. A Two-Dimensional Transport Simulation Model for Trace Atmospheric Constituents. *Journal of Geophysical Research*, 85(C8): 4443 - 4455.
- Irmay, S., 1970. A Model of Flow of Liquid-Gas Mixtures in Porous Media and Hysteresis of Capillary Potential, Israel Institute of Technology, Haifa.
- Jackson, R.E., Lesage, S. and Priddle, M.W., 1992. Estimating the fate and mobility of CFC-113 in groundwater: results from the Gloucester Landfill project. In: S. Lesage and R.E. Jackson (Editors), *Groundwater contamination and analysis at hazardous waste sites*. Marcel Dekker, New York: 511 - 526.
- Jacob, D.J., Prather, M.J., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., 1987. Atmospheric distribution of <sup>85</sup>Kr simulated with a general circulation model. *Journal of geophysical research*, 92(D6): 6614-6626.
- Jean-Baptiste, P., Messias, M.J., Alba, C., Charlou, L. and Bougault, H., 1994. A simple copper-tube sampler for collecting and storing seawater for post-cruise CFC measurements. *Deep-Sea Research*, 41(9): 1361 - 1372.
- Kaleris, V., Hadjitheodorou, C. and Demetracopoulos, A.C., 1995. Numerical simulation of field methods for estimating hydraulic conductivity and concentration profiles. *Journal of hydrology*, 171: 319 - 353.
- Kaplan, E., Banerjee, S., Ronen, D., Magaritz, M., Machlin, A., Sosnow, M. and Koglin, E., 1991. Multilayer sampling in the water table region of a sandy aquifer. *Ground Water*, 29: 191 - 198.

- Katz, B.G., Lee, T.M., Plummer, N. and Busenberg, E., 1995. Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, northern Florida. 1. Flow patterns, age of groundwater, and influence of lake water leakage. *Water Resources Research*, 31(6): 1549-1565.
- Kaufman, S. and Libby, W.F., 1954. The natural distribution of Tritium. *Physical Review*, 93: 1337 - 1348.
- Khalil, M.A. and Rasmussen, R.A., 1989. The potential of soil as a sink of chlorofluorocarbons and other man-made chlorocarbons. *Geophysical Research Letters*, 16: 679 - 682.
- King, D.B. and Saltzman, E.S., 1995. Measurement of the diffusion coefficient of sulfur hexafluoride in water. *Journal of Geophysical Research*, 100(C4): 7083 - 7088.
- Kinzelbach, W., 1986. *Groundwater Modelling. An Introduction with Sample programs in BASIC. Developments in Water Science*, 25. Elsevier, Amsterdam, 333 Seiten.
- Kinzelbach, W., 1992. *Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. Schriftenreihe gwf Wasser Abwasser, Band 21.* R. Oldenbourg Verlag, München, 343.
- Kinzelbach, W. and Rausch, R., 1995. *Grundwassermodellierung, Eine Einführung mit Übungen.* Gebrüder Borntraeger, Berlin, 283.
- Ko, M.K.W., Sze, N.D., Wang, W.-C., Shia, G., Goldman, A., Murcray, F.J., Murcray, D.G. and Rinsland, C.P., 1993. Atmospheric Sulfur Hexafluoride: Sources, Sinks and Greenhouse Warming. *Journal of Geophysical Research*, 98(D6): 10499 - 10507.
- Konikow, L.F. and Bredehoft, J.D., 1978. Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water. *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest.*, 7.
- Kranz, R., 1966. Organische Fluor-Verbindungen in den Gaseinschlüssen der Wölsendorfer Flußspäte. *Die Naturwissenschaften*, 53(23): 593 - 600.
- KTBL, 1994. *Untersuchungsprogramm zum Vollzug der hessischen Wassergesetzgebung - Teilbereich Landwirtschaft in Wasserschutzgebieten*, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V., Darmstadt.
- Lasa, J. and Sliwka, I., 1990. Application of gas chromatography with electron-capture detection to trace analysis of halogenated compounds. *Journal of chromatography*, 509.
- Lerner, D.N. and Teutsch, G., 1995. Recommendations for level-determined sampling in wells. *Journal of Hydrology*, 171: 335-377.
- Li, G.-M. and Vassolo, S., 1995. *Stochastic Groundwater Flow (STGF). 2D Finite Element Program for Flow Calculation using Stochastic Methods.* Manual, Institut für Umweltphysik, Heidelberg.
- Lovelock, J.E., Maggs, R.J., Adlard, E.R., 1971. Gas-Phase Coulometry by Thermal Electron Attachment. *Analytical Chemistry*, 43(14): 1962 - 1965.
- Lovley, D.R. and Woodward, J.C., 1992. Consumption of freons CFC-11 and CFC-12 by anaerobic sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 925 - 929.
- MacNeal, J.R., Rack, T.P. and Corns, R.R., 1990. Process for degassing aluminium melts with sulfur hexafluoride, Patent no. 4959101, United States.
- Maiss, M., Steele, L.P., Francey, R.J., Fraser, P.J., Langenfelds, R.L., Trivett, N.B.A. and Levin, I., 1996. Sulfur hexafluoride - a powerful new atmospheric tracer. *Atmospheric Environment*, 30: 1621 - 1629.

- Maiss, M. and Levin, I., 1994. Global increase of SF<sub>6</sub> observed in the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 21(7): 569 - 572.
- Maiss, M., 1992. Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) als Tracer für Mischungsprozesse im Bodensee. Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 218 Seiten.
- Maloszewski, P. and Zuber, A., 1982. Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers, 1. Models and their applicability. *Journal of hydrology*, 58: 207 - 231.
- Matthess, G., Pekdeger, A., Schulz, H.D., Rast, H. and Rauert, W., 1979. Tritium tracing in hydrogeochemical studies using model-sysimeters. In: *Isotope Hydrology 1978*, Vienna: 769 - 785.
- Mazor, E., 1972. Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters, Jordan Rift Valley. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 1321 - 1336.
- McCarthy, R.L., Bower, F.A. and Jesson, J.P., 1976. The fluorocarbon- ozone theory - I. Production and release - world production and release of CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (fluorocarbons 11 and 12) through 1975. *Atmospheric Environment*, 11: 491 - 497.
- McDonald, M.C. and Harbaugh, A.W., 1988. MODFLOW, A modular three-dimensional finite difference ground-water flow model. Open-file report, 83-875, U.S. Geological Survey.
- MLU, 1980. Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Rhein-Neckar-Raum, Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt, Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz, Stuttgart, Wiesbaden, Mainz.
- Molina, M. and Rowland, F.S., 1974. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone. *Nature*, 249: 810 - 812.
- Molz, F.J., Boman, G.K., Young, S.C. and Waldrop, W.R., 1994. Borehole flowmeters: field application and data analysis. *Journal of Hydrology*, 163: 347 - 371.
- Molz, F.J. and Young, S.C., 1993. Development and application of borehole flowmeters for environmental assessment. *Log Analyst*, 3: 13 - 23.
- Montzka, S.A., J.H., B., Myers, R.C., Thompson, T.M., Swanson, T.H., Clark, A.D., Lock, L.T. and Elkins, J.W., 1996. Decline in the tropospheric abundances of halogen from halocarbons: Implications for stratospheric Ozone depletion. *Science*, 272(31): 1318 - 1322.
- Montzka, S.A., Elkins, J.W., J., B., T.M., T., W.T., S., Swanson, T.H., Myers, R.C., Gilpin, T.M., Baring, T.J., Comings, S.O., Holcomb, G.A., Lobert, J.M. and Hall, B.D., 1992. 7. Nitrous Oxide and halocarbons division. In: E.E. Ferguson, Rosson, R.M (Editor) *Climate monitoring and Diagnostics Laboratory. Summary report*. National oceanic and atmospheric Administration: 60 - 81.
- Morin, R.H., Hess, A.E. and Paillet, F.L., 1988. Determining the distribution of hydraulic conductivity in a fractured limestone aquifer by simultaneous injection and geophysical logging. *Ground Water*, 26: 587 - 595.
- Morrison, T.J. and Johnstone, N.B.B., 1955. The Saltin-out of Non-electrolytes. Part III: The Inert Gases and Sulphur Hexafluoride. *Journal of the Chemical Society*, 4: 3655 - 3659.
- Münnich, K.-O., 1968. Isotopendatierung von Grundwasser. *Naturwissenschaften*, 55: 158 - 163.
- Nilsson, B., Jakobsen, R. and Andersen, L.J., 1995a. Development and testing of

- active groundwater samplers. *Journal of hydrology*, 171: 223 - 238.
- Nilsson, B., Luckner, L. and Schirmer, M., 1995b. Field trials of active and multi-port sock samplers in gravel-packed wells. *Journal of hydrology*, 171: 259 - 298.
- Nilsson, B. and Jakobsen, R., 1990. Separation Pumping Technique, The NATO/CCMS Pilot Study on Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater. Fourth International Conference, Angers, France.
- Nir, A., 1964. On the interpretation of tritium age measurements of groundwater. *Journal of Geophysical Research*, 69: 2589 - 2595.
- Osenbrück, K., 1991. Laborversuche zur Bildung des Luftüberschusses im Grundwasser. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 93 Seiten.
- Oster, H., Sonntag, C. and Münnich, K.O., 1996a. FCKW-Datierung nitratbelasteten Grundwassers: ein Fallbeispiel. *Grundwasser*, 1(3-4): 148 - 155.
- Oster, H., Sonntag, C. and Münnich, K.O., 1996b. Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resources Research*, 32(10): 2989 - 3001.
- Oster, H., 1994. Datierung von Grundwasser mittels FCKW: Voraussetzungen, Möglichkeiten und Grenzen. Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 121 Seiten.
- Oster, H., 1986. Aufbau einer seegängigen Freonmessapparatur, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 95 Seiten.
- Ozima, M. and Podosek, F.A., 1983. Noble gas chemistry. Cambridge University Press, Cambridge, 367 pages.
- Parsons, R.W., 1966. Permeability of idealized fractured rock. *J. Soc. Petrol. Eng.*, 6: 126 - 136.
- Pickens, J.F., Cherry, J.A., Grisak, G.E., Merritt, W.F. and Rislo, B.A., 1978. A multilevel device for groundwater sampling and piezometric monitoring. *Ground Water*, 16(5): 322 - 327.
- Plümacher, J. and Kinzelbach, W., 1994. Erkundung der regionalen Grundwasserströmung im Festgesteinsaquifer des Oberen Muschelkalks (Mittlerer Neckarraum) mit numerischen Modellen. In: W. Ufrecht and G. Einsele (Editors), *Das Mineral- und Heilwasser von Stuttgart*. Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz, Stuttgart, 49 - 74.
- Plümacher, J., 1993. Erkundung der regionalen Grundwasserströmung im Festgesteinsaquifer des Oberen Muschelkalks (mittlerer Neckarraum) mittels numerischer Modelle. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 152 Seiten.
- Plümacher, J. and Kinzelbach, W., 1998. Regionale Strömungs- und Transportmodellierung zur Ermittlung des Einzugsgebiets der Mineralquellen von Stuttgart - Bad Cannstatt. In: W. Ufrecht and G. Einsele (Editors), *Das Stuttgarter Mineralwasser - Herkunft und Genese*. Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz, Stuttgart, 117 - 137.
- Poreda, R.J., Cerling, T.E. and Salomon, D.K., 1988. Tritium and helium isotopes as hydrologic tracers in a shallow unconfined aquifer. *Journal of hydrology*, 103: 1 - 9.
- Prather, M.J., McElroy, M., Wofsy, S., Russel, G. and Rind, D., 1987. Chemistry of the Global Troposphere: fluorocarbons as Tracers of Air Motion. *Journal of Geophysical Research*, 92(D6): 6579 - 6613.
- Prestel, 1994. Hydrogeologischer Bericht über die Beschaffenheit des Leuzequell-

- Mineralwassers in Stuttgart (TK 25: 7121 Stuttgart Nordost)., 0951.01/94-4763, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg.
- Price, M. and Williams, A., 1993. A pumped double-packer system for use in aquifer evaluation and groundwater sampling. *Proc. Inst. Civ. Eng. Water Marit. Energ.*, 101: 85 - 92.
- Puls, R.W. and Paul, C.J., 1997. Multi-layer sampling in conventional monitoring wells for improved estimation of vertical contaminant distributions and mass. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25(1-2): 85 - 111.
- Ramanathan, V., Cicerone, R.J., Singh, H.B. and Kiehl, J.T., 1987. Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases. *Rev. Geophysics*, 25: 1441 - 1482.
- Ramanathan, V., 1975. Greenhouse effect due to chlorofluorocarbons: Climatic implications. *Science*, 190: 50 - 52.
- Rapp, M.C., Fulda, C., Schäfer, W. and Kinzelbach, W., 1998. Development and evaluation of the Dual Pumping technique (DPT) for level-determined sampling in fully screened groundwater wells. *Journal of Hydrology*, 207(3-4): 220 - 235.
- Rapp, M.C., 1995. Bestimmung vertikaler Konzentrationsprofile in Grundwasserleitern. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 93 Seiten.
- Rath, H.K., 1988. Simulation der globalen  $^{85}\text{Kr}$  und  $^{14}\text{CO}_2$  Verteilung mit Hilfe eines zeitabhängigen, zweidimensionalen Modells der Atmosphäre. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 89 Seiten.
- Ravishankara, A.R., Solomon, S., Turnipseed, A.A. and Warren, R.F., 1993. Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species. *Science*, 259: 194 - 199.
- Reilly, E.T., Plummer, L.M., Phillips, P.J. and Busenberg, E., 1994. The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer. *Water Resources Research*, 30(2): 421 - 433.
- Reynolds, G.W., Hoff, J.T., Gilham, R.W., 1990. Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 135 - 142.
- Richter, J., 1992. MULTIS. Mining Academy of Freiberg, Subdepartment of Hydrogeology, Freiberg.
- Robertson, W.D. and Cherry, J.A., 1989. Tritium as an indicator of recharge and dispersion in a groundwater system in Central Ontario. *Water Resources Research*, 25: 1097 - 1109.
- Rowland, F.S., 1990. Stratospheric ozone depletion by chlorofluorocarbons. *Ambio*, 19: 281-291.
- Rowland, F.S. and Molina, M.J., 1975. Chlorofluoromethanes in the environment. *Rev. Geophys.*, 13: 1 - 35.
- Rózanski, K. and Florkowski, T., 1979. Krypton-85 dating of groundwaters. In: *Isotope Hydrology*. International Atomic Energy Agency, Vienna: 949 - 961.
- Rudolph, J., Rath, H.K. and Sonntag, C., 1983. Noble gases and stable isotopes in  $^{14}\text{C}$  dated paleowaters from central Europe and the Sahara. In: *Isotope hydrology*. International Atomic Energy Agency, Vienna: 467 - 477.
- Rudolph, J., Rath, H.K. and Sonntag, C., 1983. Noble gases and stable isotopes in  $^{14}\text{C}$  dated paleowaters from central Europe and the Sahara. In: *Isotope hydrology*. International Atomic Energy Agency, Vienna: 467 - 477.
- Rupp, H., 1986. Entwicklung einer Apparatur zur Extraktion von im Grundwasser

- gelösten Gasen - Aufbau eines massenspektrometrischen Systems zur Messung der Gase N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 69 Seiten.
- Rupp, H., 1993. Parametrisierung eines massenspektrometrischen Meßsystems zur Neonmessung und Untersuchung der He/Ne-Verhältnisse in hydrothermalen Fluiden. Dissertation, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, Heidelberg, 128 Seiten.
- Schäfer, W., Kinzelbach, W., Alberich, C. and Vassolo, S., 1995. Untersuchung der Abstromfahne des Altstandortes Dr. Freund, Sandhausen, Institut für Umweltphysik, Heidelberg.
- Scheffer and Schachtschnabel, 1992. Lehrbuch der Bodenkunde. Enke, Stuttgart, 491 Seiten.
- Schirmer, M., Jones, I., Teutsch, G. and Lerner, D.N., 1995. Development and testing of multiport sock samplers. *Journal of Hydrology*, 171: 239 - 257.
- Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C. and Münnich, K.-O., 1989. Tritiogenic <sup>3</sup>He in shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 94: 245 - 256.
- Schlosser, P., Stute, M., Dörr, H., Sonntag, C. and Münnich, K.-O., 1988. Tritium/<sup>3</sup>He dating of shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 89: 353 - 362.
- Schoeller, H., 1962. *Les eaux souterraines*, Paris (Masson), 642.
- Schröder, K.J.P. and Roether, W., 1975. The releases of krypton-85 and tritium to the environment and tritium to krypton-85 ratios as source indicators. In: *Isotope ratios as pollutant source and behaviour indicators*. International Atomic Energy Agency, Vienna: 231 - 253.
- Schuhbeck, W., Weise, S., Wolf, M. and Ufrecht, W., 1994. Isotopenhydrologische Studie zur altersmäßigen Klassifizierung ausgewählter Karst- und Mineralwässer aus dem Raum Stuttgart - Bad Cannstatt. In: W. Ufrecht and G. Einsele (Editors), *Das Mineral- und Heilwasser von Stuttgart*. Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz, Stuttgart, 117 - 132.
- Schwarz, H.R., 1993. *Numerische Mathematik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 575 Seiten.
- Schwarzenbach, R.P. and Westall, J., 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. *Environ. Sci. Technol*, 15(11): 1360 - 1367.
- Semprini, L., Hopkins, G.D., McCarthy, P.L. and Roberts, P.V., 1992. In-situ transformation of carbon tetrachloride and other halogenated compounds resulting from biostimulation under anoxic conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 2454 - 2461.
- Simmonds, P.G., Cunnold, D.M., Dollard, G.J., Davies, T.J., McCulloch, A. and Derwent, R.G., 1992. Evidence of phase out of CFC use in Europe over the period 1987 - 1990. *Atmospheric Environment*, 27A: 1397 - 1407.
- Simon, 1980. Hydrogeologisches Abschlußgutachten über die Erschließung von Grundwasser für die Wasserversorgung "Grünbachgruppe" in Grünsfeldhausen, Gemeinde Grünsfeld, Main-Tauber-Kreis (TK 25, Bl. 6324 Grünsfeld), II/6-608/76, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg.
- Simon, 1988. Hydrogeologisches Gutachten zur Abgrenzung des Trinkwasserschutzgebiets für den Brunnen Ilmspan, Gemeinde Großrinderfeld, Main-Tauber-Kreis (TK 25, Bl. 6324, Tauberbischofsheim-Ost und 6224, Helmstadt), 4763-16/88 TBB, Geologisches Landesamt, Freiburg i. Br.
- Simon and Weinzierl, 1992. Hydrogeologisches Gutachten zur Sanierung genutzter

- Grundwasservorkommen im nördlichen Main-Tauber-Kreis, 0513.01/92-4763 - Sn/Shy/Sde/di, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg i. Br.
- Singh, H.B., Salas, L.J. and Stiles, R.E., 1983. Selected Man-made Halogenated Chemicals in the Air and Oceanic Environment. *Journal of Geophysical Research*, 88(C6): 3675 - 3683.
- Singh, H.B., Salas, L., Viezee, W., Sitton, B. and Ferek, R., 1992. Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in california. *Atmospheric Environment*, 26A(16): 2929 - 2946.
- Singh, H.B., Salas, L.J. and Cavanagh, L.A., 1977. Distribution, sources and sinks of atmospheric halogenated compounds. *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, 27: 333 - 336.
- Sittkus, A. and Stockburger, H., 1976. Krypton-85 als Indikator des Kernbrennstoffverbrauchs. *Naturwissenschaften*, 63: 266 - 272.
- Smethie, W.M., Solomon, D.K., Schiff, S.L. and Mathieu, G.G., 1992. Tracing groundwater flow in the Borden aquifer using krypton-85. *Journal of Hydrology*, 130: 279 - 297.
- Smith, D.B., Wearn, P.L., Richards, H.J., Rowe, P.C, 1970. Water movement in the unsaturated zone of high and low permeability strata by measuring natural tritium. *Isotope Hydrology - Proceedings of a symposium on use of isotopes in hydrology held by the International Atomic Energy Agency in co-operation with the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*, SM - 129/6, Vienna.
- Snow, D.T., 1965. A parallel plate model of fractured permeable media. Ph.D. Thesis, University of Calif., Berkeley, Calif.
- Solomon, D.K., Poreda, R.J., Schiff, S.L. and Cherry, J.A., 1992. Tritium and Helium-3 as Groundwater Age Tracers in the Borden Aquifer. *Water Resources Research*, 28(3): 741 - 755.
- Solomon, D.K., Schiff, S.L., Poreda, R.J. and Clarke, W.B., 1993. A Validation of the  $3\text{H}/3\text{He}$  Method for Determining Groundwater Recharge. *Water Resources Research*, 29(9): 2951 - 2962.
- Solomon, D.K. and Sudicky, E.A., 1991. Tritium and Helium 3 Isotope Ratios for Direct Estimation of Spatial Variations in Groundwater Recharge. *Water Resources Research*, 27(9): 2309 - 2319.
- Solvay, 1994. Schwefelhexafluorid, Produktbeschreibung, 39/101/01.94/007/3000, Solvay Fluor und Derivate GmbH, Hannover.
- Stark, R., 1997. Vergleichsstudie der Probenahmetechniken zur FCKW-Analyse im Grundwasser. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 61 Seiten.
- Stordal, F., Innset, B., Grossman, A.S. and Myrhe, G., 1993.  $\text{SF}_6$  as a greenhouse gas: An assessment of Norwegian and global sources and the Global Warming Potential, NILU-Report, OR 15/93, O- 92102, Norsk institutt for luftforskning, Kjeller.
- Stute, M., 1989. Edelgase im Grundwasser - Bestimmung von Paläotemperaturen und Untersuchung der Dynamik von Grundwasserfließsystemen. Inaugural-Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 138 Seiten.
- Szabo, Z., Rice, D.E., Plummer, L.N., Busenberg, E., Drenkard, S. and Schlosser, P., 1996. Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium/helium 3, and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain. *Water Resources Research*, 32(4): 1023 - 1038.



- Tate, T.K. and Robertson, A.S., 1971. Investigations into high salinity groundwater at the Woodfield pumping station Wellington, Shropshire. Natural Environmental Research Council, Water Supply Paper Institution of Geological Sciences Research Report, 6: pp.21 pp.
- Taylor, C.B. and Roether, W., 1982. A uniform scale for reporting low-level tritium measurements in water. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 33: 377 - 382.
- Tegen, I., 1988. Laborexperimente zur Tiefenverlagerung von Cäsium und zur Entstehung des Luftüberschusses im Grundwasser. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 61 Seiten.
- Tellam, J.H., 1992. Reversed Flow Test: A Borehole Logging Method for Estimating Pore Water Quality and Inflow Rates Along an Uncased Borehole Profile. *Groundwater Monitoring Review*, Spring 1992: 146 - 154.
- Teutsch, G. and Ptak, T., 1989. The In-Line-Packer-System: a modular multilevel sampler for collecting undisturbed groundwater samples. In: H.E. Kobus and W. Kinzelbach (Editors), *Contaminant Transport in Groundwater*, Rotterdam: 455 - 456.
- Thompson, G.M. and Hayes, J.M., 1979. Trichlorfluoromethane in groundwater - a possible tracer and indicator of groundwater age. *Water Resources Research*, 15(3): 546 - 554.
- Thompson, G.M., 1976. Trichloromethane: A new hydrologic tool for tracing and dating ground water. Ph.D. dissertation, Indiana University, Bloomington.
- Tolstikhin, I.N. and Kamensky, I.L., 1969. Determination of groundwater age by the T-3He method. *Geochem. Int.*, 6: 810 - 811.
- Tominaga, T., 1992. Chlorofluorocarbons in the atmosphere: Trends and vertical profiles. *Pure and Applied Chemistry*, 64(4): 529 - 536.
- Ufrecht, W., 1994. Das Mineral- und Heilwasser von Stuttgart-Bad Cannstatt und Berg - eine Einführung in die Geologie, Geohydraulik und Hydrochemie des Systems. In: W. Ufrecht and G. Einsele (Editors), *Das Mineral- und Heilwasser von Stuttgart*. Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz, Stuttgart, 13 - 48.
- Unterwiesing, M.P., Corusey, B.M., Schima, F.J. and Mann, W.B., 1980. Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated-water standards. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 31: 611 - 614.
- Vassolo, S., Kinzelbach, W. and Schäfer, W., 1998. Determination of a well head protection zone by stochastic inverse modelling. *Journal of hydrology*, 206(3-4): 268 - 280.
- Vassolo, S., 1995. Berechnung von Brunneneinzugsgebieten mit Hilfe stochastischer Methoden. Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs, Universität-Gesamthochschule, Kassel, 134 Seiten.
- Villinger, E., 1982. Hydrogeologische Aspekte zur geothermischen Anomalie im Gebiet Urach-Boll am Nordrand der Schwäbischen Alb (SW-Deutschland). *Geologisches Jahrbuch*, C32: 3 - 41.
- Vogel, J.C., 1967. Investigation of groundwater flow with radiocarbon. In: IAEA (Editor) *Isotopes in hydrology*, IAEA-SM-83/24. International Atomic Energy Agency, Vienna: 355 - 360.
- Von Hippel, F. and Albright, D.H., 1986. Quantities of fissile materials in U.S. and soviet nuclear weapons arsenals., Rep. PU/CEES 168, Cent. For Energy and Environ. Stud., Princeton Univ., Princeton.
- Wanninkhof, R., Ledwell, J.R. and Watson, A.J., 1991. Analysis of Sulfur Hexafluoride

- in Seawater. *Journal of Geophysical Research*, 96(C5): 8733 - 8740.
- Warner, M.J. and Weiss, R.F., 1985. Solubilities of Chloroflourocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep-See Research*, 32(12): 1485 - 1497.
- Watson, A.J. and Liddicoat, M.I., 1985. Recent history of atmospheric trace gas concentrations deduced from measurements in the deep sea: application to sulphur hexafluoride and carbon tetrachloride. *Atmospheric Environment*, 19(9): 1477 - 1484.
- Watson, A.J., Liddicoat, M.I. and Ledwell, J.R., 1987. Perfluorodecalin and sulphur hexafluoride as purposeful marine tracers: some deployment and analysis techniques. *Deep Sea Research*, 24(1): 19 - 31.
- Weeks, E.P., Earp, D.E. and Thompson, G.M., 1982. Use of Atmospheric Fluorocarbons F-11 and F-12 to Determine the diffusion Parameters of the Unsaturated Zone in the Southern High Plains of Texas. *Water Resources Research*, 18(5): 1365 - 1378.
- Weiss, W., Sartorius, H. and Stockburger, H., 1992. Global distribution of atmospheric <sup>85</sup>Kr. In: *Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*. International Atomic Energy Agency, Vienna: 29 - 62.
- Weiss, R.F., 1968. Piggyback samplers for dissolved gas studies on sealed water samples. *Deep-Sea Research*, 15: 695 - 699.
- Weiss, R.F., 1971. Solubility of Helium and Neon in Water and Seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16(2): 235 - 241.
- Weiss, W., Bullacher, J. and Roether, W., 1978. Evidence of pulsed discharges of tritium from nuclear energy installations in central european precipitation, *Proceedings of the international symposium on the behaviour of tritium in the environment*. International Atomic Energy Agency and the OECD Nuclear Energy Agency, San Francisco, 17 - 30.
- Weiss, W., Sittkus, A., Stockburger, H. and Sartorius, H., 1983. Large- scale atmospheric mixing derived from meridional profiles of krypton 85. *Journal of geophysical research*, 88(C13): 8574- 8578.
- Wilhelm, E., Battino, R. and Wilcock, R.J., 1977. Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. *Chemical Reviews*, 77(2): 219 - 256.
- Wodny, M., 1999. Datierung von Grundwasser mit der <sup>3</sup>He/<sup>3</sup>H-Methode unter Berücksichtigung der Wasserbewegung in der ungesättigten Bodenzone. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, In Vorbereitung.
- WTW, 1994. Microprocessor Oxi-meter Oxi 320. - Instruction Manuals. Instruction Manual, BA22203/06.94/Zi/Oxi-320-SET-1, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim.
- Zheng, C., 1990. MT3D, A modular three-dimensional transport model. S.S. Papadopoulos & Associates, Rockville, Maryland.
- Zimmermann, U., 1975. Wie schnell dringen Niederschläge durch den Boden. *Umschau* 75, 8.
- Zimmermann, U., Münnich, K.O., Roether, W., Kreutz, W., Schubach, K. and Siegel, O., 1965. Downward movement of soil moisture traced by means of hydrogen isotopes evaluation of evapotranspiration. *Proceedings of the sixth international conference: Radiocarbon and tritium dating, held at Washington State University, Pullman, Washington*.
- Zimmermann, P.H., Feichter, J., Rath, H.K., Crutzen, P.J. and Weiss, W., 1989. A global three-dimensional source-receptor model investigation using <sup>85</sup>Kr.

- Atmospheric Environment, 23(1): 25- 35.
- Zoellmann, K.P. and Kinzelbach, W., 1996. Use of a numerical flow and transport model in the interpretation of environmental tracer data, ModelCARE 96, International Conference on Calibration and Reliability in Groundwater Modelling, Colorado School of Mines Golden, Colorado, USA, 371 - 379.
- Zoellmann, K.P., Fulda, C. and Kinzelbach, W., 1998. The impact of the unsaturated zone on environmental tracer transport in the subsurface. In preparation.
- Zoellmann, K.P., 1995. Interpretation von Umwelttracerdaten aus Grundwasserproben. - Vergleich von Boxmodellen mit diskretisierenden Strömungs- und Transportmodellen. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 117 Seiten.